前　言

本教材是根据包装、印刷专业课程改革方案，将无机化学与分析化学合并为一门课程，授课时为 80～100 学时的要求而编写的。

将 100 多万字篇幅的《无机化学》和《分析化学》两本教材压缩精简为 30 余万字的《无机与分析化学》，编著者侧重考虑了以下几点：

(1) 考虑到现代中学化学教学的基础实际，将原无机化学中的元素及化合物性质部分作了精简，将从中精选出来的部分内容融入到四大化学反应平衡等有关章节中，将配位键轨道的杂化类型合并于杂化轨道理论一节中，同时删除了部分离子鉴定的化学反应。

(2) 四大平衡是无机化学与分析化学的共同基础，将其合为一体，着重讨论了平衡中的有关问题。

(3) 将原分析化学的四大滴定分析，分别掺合到四大反应中去，避免了繁琐重复的叙述，使理论与实际紧密地结合在一起。

(4) 根据包装、印刷专业的需要，在多数章节中增加其应用部分，以帮助学生提高对所学理论的感性认识。

在本书的编写过程中，编著者力求做到重点明确，讲清主要问题，并注意基本概念的系统阐述，理论联系实际，加强应用环节，启发和培养学生分析和解决问题的能力。

化学平衡知识既是化学中的基本概念，也是化学计算的基础，应当重点讨论。在讨论中引入了副反应的概念，以帮助理解和解决许多复杂体系的处理和计算问题。在阐述基本概念时，注重指出其实际意义及其相互间的联系与区别。如分析浓度与平衡浓度；物料等衡式、电荷等衡式与质子等衡式；主反应与副反应；平衡常数与条件平衡常数；标准电极电势与条件电极电势等等。通过这些基本概念的学习和重点内容的叙述，可使学生分清哪些是主要的，哪

些是次要的，从而培养学生处理问题时的独立思考、解决实际问题的能力。

本书虽然将某些元素及化合物的性质融合于各有关章节之中，但结合的内容与原《无机化学》教材相比，显得比较简单，不够理想。还有待于在今后的教学实践中不断地摸索和完善。

本书在编写过程中得到了西北工业大学何翊寅教授的指导和帮助，何教授亲自审阅了全书稿，对其中许多问题的叙述作了推敲和校正，同时王华贞教授对分析化学，曾仁侠教授对化学在包装、印刷业中的应用等基本概念和内容，都提出了许多宝贵而中肯的意见。

限于编著者的水平，内容错漏、不当之处一定还不少，欢迎读者提出批评和建议，不胜感谢。

目 录

第8章 电位分析法

第9章 吸光光度法

第10章 气相色谱法

附录

第1章 概 论

1.1 化学研究的对象与作用

1.1.1 化学研究的对象

人类在地球上一出现,就作为自然界的主人来认识自然和改造自然了。生产实践的需要推动了人们对自然界的研究,而对于自然规律的认识又反过来促进了生产的发展。

化学是自然科学中的一门重要学科。化学是在分子、原子或离子等层次上研究物质的组成、结构、性质及其变化规律和变化过程中的能量关系的一门科学。简单地说,化学是研究物质变化的科学。

化学来源于生产,它的发生与发展一开始就是由生产决定的。从最初的制陶、金属冶炼以至纸的发明、火药的使用等等,都可以看到化学的产生与发展是与人类最基本的生产活动紧密地联系在一起的。

工业的大发展,促进了化学工业的发展,给化学科学提供了日益丰富的研究对象和物质技术条件,开辟了日益广阔的研究领域。化学来源于生产,反过来又促进了生产。在人类社会发展所遇到的资源、能源、粮食、环境、健康等各个方面的挑战中,化学都做出了杰出的贡献。例如,各种化肥,农药的开发、研制、生产,大幅度地提高了单位面积的粮食产量;放射化学的研究,原子核裂变的实现,开辟了原子能的和平利用,发掘出新的巨大能源;新型催化剂的研制成功,引起了化学工业的重大革新;高分子化合物的研究与开发,导致了一个崭新的材料工业部门的诞生与发展;高能燃料的研制,火箭、飞船、航天飞机外壳高强度;耐高温特殊材料的研制,使人们"敢上九天揽月"的壮志成为现实。这些无不都是化学工作者辛勤、创造性劳动的成果。化学的发展正是这样把巨大的自然力和自然科学并入生产过程,推动了生产的迅猛发展。

1.1.2 化学变化的基本特征

物质的变化有物理变化和化学变化。化学工作者专门研究化学变化。化学变化的基本特征为:

(1) 化学变化是"质变",其实质是化学键的重新改组,即旧的化学键破坏和新的化学键形成的过程。因此有关原子结构、分子结构的知识是化学学科的重要基础内容。

(2) 化学变化是"定量"的变化,在化学变化中参与反应的元素种类不会变化,参与反应的各元素的原子核和核外电子的总数不变。因此化学变化前后物质的总质量不变;服从质量守恒定律,参与反应的各种物质之间有确定的计量关系。

(3) 化学变化中伴随着能量的变化。化学变化中化学键的改组伴随着体系与环境之

间的能量交换,服从能量守恒定律。

了解并掌握化学变化这三个重要的基本特征,将有助于我们加深对各种化学变化实质的理解,帮助我们掌握化学的基本理论和基本知识。

1.2 无机及分析化学课程的学习方法

无机及分析化学课程是高等学校化工、轻工、应用化学、生物工程、包装、印刷、食品等类有关专业,及农、林、医院校相近专业的必修的第一门化学基础课程。它是培养上述几类专业工程技术人才的整体知识结构及能力结构的重要组成部分,同时也是后继化学课程的基础。

无机及分析化学课程是立足于新的一门课程体系基础之上,对原来无机化学和分析化学课程的基本理论、基本知识进行优化组合、有机结合而成的一门课程。

1.2.1 无机及分析化学课程的学习方法

学习无机及分析化学课程必须采用科学的方法和科学思维。科学的方法即在仔细观察实验现象、搜集事实、获得感性知识的基础上,经过分析、比较、判断后加以由此及彼、由表及里的推理、归纳而得到概念、定律、原理和学说等不同层次的理性知识,再将这些理性知识应用到实际生产上,在实践的基础上又进一步丰富理性知识的过程。因此学习无机及分析化学课程与学习其他自然科学一样,必须是从实践到理论再到实践的过程,整个过程中人脑所起的作用就是科学思维。

感性知识有的是直接的,是通过自身的实践获得的,但大多数的感性知识是间接获得的,是前人实验的总结。因此在学习一个新的概念或理论时,首先要注意问题是如何提出的,实验或理论根据是什么。本身的含义和应用条件是什么,有什么实际意义,还存在什么问题,然后再去研究推导过程等具体的细致内容。

学习中必须注意掌握重点,突破难点。凡属重点一定要学懂,领会贯通;对难点要作具体分析,有的难点亦是重点,有的难点并非重点。由于无机及分析化学课程内容多,课时紧,因此一定要在预习的基础上听好每一节课,根据各章的教学要求,抓住重点和主线进行学习,并学会运用这些理论去分析解决实际问题。

1.2.2 分析化学的分类

化学作为一门定量的科学,需要定量分析化合物的组成和结构。19 世纪后期物理化学学科的形成和各种有关理论的逐步完善,以及在 20 世纪初开始出现的各种仪器和技术的发展,促使分析化学成为一门现代科学。

分析化学研究物质的化学组成的定性鉴定和定量测定、物理性能的测试,化学结构的确定以及相应原理,其特定任务是研究解决上述各种表征和测量问题的方法。分析化学是我们认识物质及其变化规律的眼睛。

由于分析对象很多,要求又各异,因此分析方法的分类也是多种多样的。一般可把这些方法分为两大类,即化学分析方法与仪器分析方法。

1. **化学分析方法**

以化学反应为基础的分析方法称为化学分析法。

通过化学反应及一系列操作步骤，使试样中的待测组分转化为另一种纯粹的、固定化学组成的化合物，再通过称量该化合物的重量，从而计算待测组分的含量，这种分析方法称为重量分析法。

将已知浓度的试剂溶液，滴加到待测物质溶液中，使其与待测组分发生反应，而加入的试剂量恰好为完成反应所必需的，根据加入试剂的准确体积计算出待测组分的含量，这种分析方法称为滴定分析法（又称容量分析法）。依据不同的反应类型可分为酸碱滴定法、沉淀滴定法、配位滴定法和氧化还原滴定法。

重量分析法和滴定分析法通常用于高含量或中含量组分的测定，即待测组分的含量一般在1%以上，试样用量一般是1～0.1g。重量分析法的准确度比较高，但分析速度较慢。滴定分析法操作简便、快速，测定结果的准确度也较高，所用仪器设备又很简单，因而滴定分析法在生产实践和科学试验上都具有很大的实用价值。

2. **仪器分析方法**

仪器分析方法是一类借助光电仪器测量试样溶液的光学性质（如吸光度或谱线强度）、电学性质（电流、电位、电导）等物理或物理化学性质来求出待测组分含量的方法，也称物理及物理化学分析方法。

有的物质，其吸光度与浓度有关。例如 $KMnO_4$ 的溶液越浓，其颜色越深，吸光度越大，利用这一性质可作锰的吸光光度法测定。近年来各种光度法如双波长、三波长、示差等方法应用增多，可在一定程度上消除杂质干扰，免去分离步骤。

用红外光或紫外光照射不同的试样，如有机化合物，可得到不同的光谱图，根据图谱能够测定有机物质的结构及含量等，这类方法称为红外（或紫外）吸收光谱分析法。

不同的元素可以产生不同的光谱，这是元素的特性。通过检查元素光谱中几根灵敏而且较强的谱线（“最后线”）可进行定性分析，这是最灵敏的定性方法之一。此外，还可根据谱线的强度进行定量测定，这种方法称为发射光谱分析法。

由于测量技术的不断改进，利用不同的元素可以吸收不同波长的光的性质，使得原子吸收光谱分析也有了很大发展。

某些物质在某些波长的光照射下可产生荧光，在一定条件下，荧光的强度与该物质的浓度成正比，利用这一性质所建立的测定方法称为荧光分析法。

上述方法是利用物质的光学性质，可归纳为光学分析法。下面介绍电化学分析法。

最简单的电化学分析法是电重量分析法，它是使待测组分借电解作用，以游离状态或以氧化物状态在已知质量的电极上析出，通过称量求出待测组分的含量。

电位分析法是电化学分析法的重要分支，它的实质是通过在零电流条件下测定两电极间的电位差来进行分析测定的。20世纪60年代研制出一类新的电极，即离子选择性电极，使测定简便快速。近年来化学修饰电极引起了人们很大的兴趣，这一类电极是用化学方法使电极表面改性，或在电极表面涂敷一层能引起某种特殊反应或功能的聚合物，以利于分析与测定。

电容量分析法原理与一般滴定分析法相同，但它的滴定终点不是依靠指示剂来确定

的，而是借溶液的电位、电导或电流的改变来找出的，如电位滴定、电导滴定、电流滴定。

色谱法又称色层法，主要有液相色谱法和气相色谱法，这是一种分离、分析多组分混合物的极有效的物理及物理化学分析方法。这一方法具有高效、快速、灵敏和应用范围广等特点。具有高效能的毛细管气相色谱法与高效薄层色谱法已经得到普遍应用。

近年来还发展了一些新的仪器分析方法，如质谱法、核磁共振波谱法、电子探针和离子探针微区分析法等。

仪器分析法通常用于低含量的测定，即待测组分一般在1%以下，试样用量一般小于0.1g。仪器分析法操作简便而快速。但在测定过程中，要把未知物的分析结果和已知的标准作比较，而该标准则常需化学法测定，所以化学分析法与仪器分析法是互为补充的，而且前者又是后者的基础。

1.3 定量分析中的误差

1.3.1 准确度和精密度

1. 准确度

定量分析的目的是通过一系列的分析步骤来获得待测组分的准确含量。但在实际测定过程中即使采用最可靠的分析方法，使用最精密的仪器，由技术很熟练的分析人员进行测定，也不可能得到绝对准确的结果。这表明，在测定过程中误差是客观存在的，即测得的 x 值并非就是被测物的真值 T，它们之间的差称为绝对误差(E)，即

$$E = x - T \tag{1-1}$$

式中，T 为试样中某组分的真实含量，这是一个客观存在的数值。显然，E 值愈小，测量愈准确，准确度是指分析结果与真值的接近程度。

准确度一般用绝对误差在真值中占有的百分数来表示，称为相对误差，以 E_r 表示：

$$\%E_r = \frac{x - T}{T} \times 100 = \frac{E}{T} \times 100 \tag{1-2}$$

如两个物体的真实质量分别为1.6381g和0.1638g，用分析天平称量的结果分别为1.6380g和0.1637g，则称量的绝对误差与相对误差分别为：

$$E_1 = 1.6380 - 1.6381 = -0.0001(\mathrm{g})$$

$$E_2 = 0.1637 - 0.1638 = -0.0001(\mathrm{g})$$

$$\%E_{r_1} = \frac{E_1}{T_1} \times 100 = \frac{0.0001}{1.6381} \times 100 = -0.006$$

$$\%E_{r_2} = \frac{E_2}{T_2} \times 100 = \frac{-0.0001}{0.1638} \times 100 = -0.06$$

此例说明，虽然两个被称物体的质量相差10倍，但其绝对误差相同，而相对误差不同，相对误差能较好地反映测量的准确度。即称量的质量愈大，相对误差愈小，准确度愈好。

2. 精密度

物质的真实质量通常是不知道的，也是无法测量的。所以在实际工作中，往往是在同

样条件下进行多次的平行测定,然后取其平均值 $\bar{x}$ 来代替真值,如个别测量值为 x_i,它们之间的差称为绝对偏差(d),即

$$d = x_i - \bar{x} \tag{1-3}$$

绝对偏差在平均值中所占的百分率为相对偏差(d_r),即

$$\% d_r = \frac{d}{\bar{x}} \times 100 \tag{1-4}$$

显然,各次测量结果说明,其数值相互间愈接近测量愈精密。精密度是几次平行测定结果相互接近的程度。

衡量一组数据总的精密度,可用平均偏差(算术平均偏差)。平均偏差是指各绝对偏差的绝对值的平均值。平均偏差也称均差($\bar{d}$),即

$$\bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + \cdots + |d_n|}{n} \tag{1-5}$$

但是算术平均偏差还不能反映一组平行测量数据的分散性。例如,甲、乙两人同时以同样的方法、同样的条件测量某组分的含量,获得的两组偏差的数据如表 1-1 所示:

表 1-1　算术平均偏差与标准偏差

d	甲	乙
d_1	0.1	-0.1
d_2	0.4	-0.2
d_3	0.0	-0,6
d_4	-0.3	0.0
d_5	0,2	0.2
d_6	-0.3	0.5
d_7	-0.2	0.0
d_8	0.2	-0.1
d_9	-0.4	0.5
d_{10}	0.3	-0.2
d	0.24	0.24
s	0.28	0.33

甲、乙两人的算术平均偏差相等(0.24)。但从数据看,甲的精度比乙要好,所以算术平均偏差还不能反映数据的分散性。为解决这个问题,引入了标准偏差的概念。

标准偏差又称均方根偏差(σ),其数学表达式为:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\Sigma(x_i - \mu)^2}{n}} \tag{1-6}$$

式中:x_i 为各个别测量值;μ 为无限多次测量的总体平均值;n 为测量次数;σ 为标准偏差。当 $n \to \infty$ 时,$\bar{x} \approx \mu$。

实际工作中,我们不可能进行无限次测量,而是有限次地进行测量。根据概率论可以导出有限次测量的标准偏差(S)为:

$$S = \sqrt{\frac{\Sigma(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \tag{1-7}$$

通常就用此式计算标准偏差 S。例如上例中,甲、乙的标准偏差 S 分别计算为 0.28 和 0.33。由此可见,甲的精度比乙好。所以标准偏差更能反映数据的分散程度。

1.3.2　误差产生的原因及减免的方法

误差按其性质的不同分为两类,即系统误差(或称可测误差)和偶然误差(或称未定误差)。

1. 系统误差

系统误差产生的原因不同，可分为如下几种：

(1) 方法误差。这是由于分析方法本身不够完善而引入的误差，如重量分析中由于沉淀溶解损失而产生的误差。

(2) 仪器误差。这是仪器本身的缺陷造成的误差，如天平的两臂不等，砝码、滴定管等的不准确性等。

(3) 试剂误差。如果试剂不纯或所用的水不合规格，引入微量的待测组分或对测定有干扰的杂质，就会造成误差。

(4) 主观误差。由于操作人员主观原因造成的误差，如对终点颜色的辨别不同，有人偏深，有人偏浅。

从以上原因看，系统误差是由于测定过程中某些经常性的原因所造成的误差，它对分析结果影响比较恒定，会在同样条件下的重复测量中重复地出现，例如，用未经校正的砝码进行称量时，在几次称量中用同一个砝码，误差就会重复出现，而且误差的大小也不变。一般讲，在测量之前尽可能地预见到各种系统误差的来源，并极力去设法消除影响。

2. 偶然误差

虽然操作者仔细进行操作，外界条件也尽量保持一致，但测得的一系列数据往往仍有差别，并且所得数据误差正负不定，这类误差属于偶然误差，这类误差是由某些偶然因素造成的，例如，可能是由于室温、气压、湿度等的偶然波动所引起的，也可能由于个人一时辨别的差异而使读数不一致，如在取滴定管读数时，估计小数点后第二位数值，几次读数不一致。这类误差在操作中不能完全避免。

3. 误差的减免

由于系统误差是由同一原因引起的，它的大小、符号一定，因此可通过测量找出校正值加以校正，比如用标准方法与所用的方法进行对照试验，常用已知结果的试样（即标准样）与被测试样在同样条件下进行测定对照并计算分析结果。对照试验在分析化学中是检验和校正系统误差的最有效的方法。对于仪器误差，可在实验前校正量器（如滴定管、砝码等），找出仪器误差的校正值。对于试剂，进行空白试验，即在不加试样的情况下按照同样的方法和条件进行测定，获得一个结果，称为空白值，从试样测定结果中扣除此空白值即得分析结果。至于主观误差，就要靠经过严格的操作技术训练，以提高操作技术水平来避免。

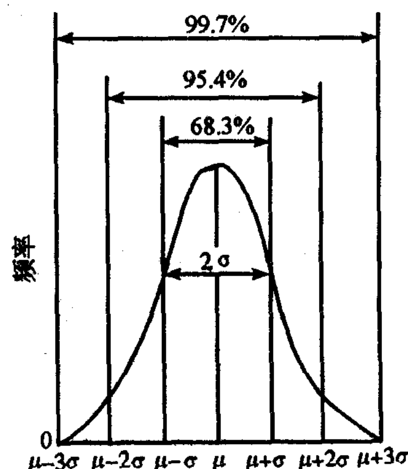


图 1－1 正态分布曲线

偶然误差是由偶然因素所引起的，误差的出现似乎没有规律，但经过人们大量的实践发现，当测量次数很多时，偶然误差的分布也是服从一定规律的：

(1) 大小相近的正误差和负误差出现的机会相等；

(2) 小误差出现的频率高，而大误差出现的频率低。

上述规律可用正态分布曲线（图 1－1）表示，图中

横轴代表误差大小,以标准偏差 σ 为单位,纵轴代表误差发生的频率。

可见在消除系统误差的情况下,平行测定的数次越多,则测得的算术平均值越接近真值。因此适当增加测定次数,取其平均值,可以减少偶然误差。偶然误差的大小可由精密度表现出来,一般地说,测定结果的精密度越高,说明其偶然误差越小。

在定量分析中,如未消除系统误差,分析结果有很高的精密度,也不能说明结果准确。只有在消除了系统误差以后,精密度高的分析结果才是既准确又精密的。

1.4 分析结果的数据处理

1.4.1 正确记录测量数据

在分析测量中,一般所用测量仪器都有一个精度问题。如台秤的精度是 ±0.1g,称量时记录到小数点后一位,分析天平的精度为 ±0.0001g,记录到小数点后第四位。当记录测量数字时,必须严格按精度记录,不可任意多写一位或少写一位,否则测量仪器的精度将无形地夸大或缩小。例如用分析天平称量某物体重为 0.5186g,在这一数值中, 0.518 是准确的数,最后一位“6”是不准确数,它可能有 ±1 的差别。所以正确的记录应为(0.5186 ± 0.0001)g,此时称量的绝对误差为 ±0.0001g,称量的相对误差为:

$$\%E_r = \frac{\pm 0.0001}{0.5186} \times 100 = \pm 0.02$$

若将上述称量结果任意记录为 0.519g,则其绝对误差为 ±0.001g,相对误差为:

$$\%E_r = \frac{\pm 0.001}{0.519} \times 100 = \pm 0.2$$

可见仪器的测量数字不能任意改动。仪器能测量到的数字称有效数字(包括最后一位不确定的数字)。

在确定一个数值的有效位数时,“0”这个数字可以是有效数字,也可以不是有效数字。当“0”表示测量时,它就是有效数字;当“0”用来定位,即用“0”表示小数点位置时,它就不是有效数字。例如:2.0004 和 52264 均为五位有效数字;0.005001 和 31.10% 均为四位有效数字;0.002 和 2×10^4 均为一位有效数字。例如,质量为 25.0g,若以毫克为单位,则可表示为 2.50×10^4mg,若表示为 25000mg,就容易误解为五位有效数字。

1.4.2 有效数字的运算规则

在分析测量中,除了正确的记录外,在数据的运算中也必须遵循一定的规则。

1. 数字相加或相减

和与差的有效数字的保留应以数字的绝对误差最大的那个数字,即小数点后位数最少的数字为根据。尾数的修约采取 4 舍 6 入 5 留双的原则。尾数修约后再进行加或减。如将 0.0121, 25.64 及 1.05782 三数相加,见表 1-2。

表 1-2 数字相加的正与误举例

错误的计算	错误的计算	正确的计算
0.0121	0.0121?	0.01
25.64	25.64???	25.64
+ 1.05782	+ 1.05782	+ 1.06
26.70992	26.70???	26.71

2. 数字相乘或相除

有效数字的乘除与加减方法不同。在乘除方法中是按照相对误差最大的那个数字来确定有效数字的位数。确定位数后,先修约尾数,然后进行计算。

例如:
$$\frac{0.0325\times5.103\times60.00}{139.8}=\frac{0.0325\times5.10\times60.0}{140}=0.0710$$

在上面四个数字中,相对误差最大的是 0.0325,即

$$\%E_r=\frac{0.0001}{\pm0.325}\times100=\pm0.3$$

所以乘除结果的有效数字保留的位数应与此相适应,只能写做 0.0710,而不能写做 0.07104 或其他数字。

在进行尾数修约时引入的误差称舍入误差,也称凑整误差。从统计学看,舍去与进入的机会均等,总和趋于零。

在取舍或修约有效数字的位数时,考虑到凑整误差的特点,还需注意:

(1) 几个数做加减运算时,以诸数中小数点后面位数最少的为准,其余各数均可修约成比该数多一位(称为安全数字)然后进行运算。同理,当几个数相乘除时,尾数修约同上。

(2) 数字的平方或开方后,结果可多保留一位。

(3) 化学计算中,常会遇到一些分数,如摩尔质量的$\frac{1}{2}$或$\frac{1}{3}$等,这里的分数可看成足够有效,即需要几位看成几位。

(4) 某个数值的第一位数是 8 或 9。则有效位数可以多算一位。

(5) 化学中的 pH、pM 等数值、小数点之前的数字不算有效数字。如 pH=3.50,有效位数为二位,不是三位。

(6) 计算误差时,一般取一位,最多取二位。

习　题

1. 某铁矿石中含铁 39.16%,若甲分析结果为 39.12%、39.15%和39.18%,乙分析结果为 39.19%、39.24%和 39.28%。试比较甲、乙两分析结果的准确度和精密度。

2. 甲乙两人同时分析一矿物中的含硫量,每次取样 3.5g,分析结果分别报告为:

甲:0.042%　　　0.041%

乙：0.04199%　　　0.04201%

哪一份的报告是合理的？为什么？

3. 有一铜试样，经平行三次测定，得知铜含量为24.90%，而铜的实际含量为25.05%。求分析结果的绝对误差和相对误差。

4. 一试样送到两处分析，分析方法相同，两处报告结果如下：

甲：40.15%，40.15%，40.15%，40.16%

乙：40.250%，40.007%，40.101%，40.241%

试计算其平均值、均差及标准偏差。如其它情况相同，何者更为可靠？

5. 下列数值各包含几位有效数字：

(1) 0.0376

(2) 1.2067

(3) 0.2180

(4) 1.8×10^{-5}

(5) 2.010×10^{5}

(6) pH = 6.50

6. 根据有效数字运算规则，计算下列各式：

(1) $2.187 \times 0.854 - 9.6 \times 10^{-5} - 0.0326 \times 0.00814 =$

(2) $51.38 \times \dfrac{8.709}{0.09460} =$

(3) $\dfrac{9.827 \times 50.62}{0.005164 \times 136.6} =$

(4) $\sqrt{\dfrac{1.5 \times 10^{-8} \times 6.1 \times 10^{-8}}{3.3 \times 10^{-5}}} =$

第2章　原子结构与化学键

构成物质的基本微粒主要是原子、分子或离子。探讨这些微观粒子的结构和它们如何构成物质,以及结构与性能的一些关系是这章的基本内容。讨论这些内容是为以后如何从微观的角度以物质结构原理为指导来研究物质的性质和化学反应打下理论基础。物质结构的原理是研究无机与分析化学重要理论体系之一。

2.1　原子结构的近代理论

要进一步认识原子核外电子运动的规律性和本质,就必须了解原子结构的近代理论。这是在玻尔等人的旧量子论发展起来的量子力学研究原子结构的结果。

根据玻尔理论,原子核外的电子只能按照一定能量的稳定轨道运动。这些特定的稳定轨道必须满足下列条件,即电子作圆周运动的角动量 mur 等于$\frac{h}{2\pi}$整数倍的那些轨道:

$$mur = \frac{nh}{2\pi} \qquad n = 1,2,3\cdots \tag{2-1}$$

式中:m 是电子的质量;u 是电子运动速度;r 是轨道半径;h 是普朗克常数 6.625×10^{-34}J·s。

沿着稳定轨道运动的电子叫做处在定态的电子。原子可以有许多定态,其中能量最低的定态叫做基态,其余的叫做激发态。离核越远能量越高。处在定态的电子既不吸收能量,也不发射能量。

玻尔根据自己的假定求出了氢原子各个定态轨道的半径 r 和能量 E:

$$r = 0.53\left(\frac{n^2}{Z}\right) \times 10^{-10}\text{m} \tag{2-2}$$

$$E = -2.18 \times 10^{-18}\frac{Z^2}{n^2}(\text{J}) = -13.6\frac{Z^2}{n^2}(\text{eV}) \tag{2-3}$$

式中:Z 为原子序数。对 H 原子,$Z = 1$。当 $n = 1$ 时,$r = 0.529 \times 10^{-10}$m(或 $r = 52.9$ pm。[①] 这叫做玻尔半径 a_0)。

由式(2-3)可知,原子中电子只允许具有某些能量,这些能量取决于 n 的数值,因而能量是不连续的,这便是能级的概念。当电子从较高能量 E_2 的轨道跃迁到较低能量 E_1 的轨道时,辐射的能量为:

$$hv = E_2 - E_1 \tag{2-4}$$

式中:v 为辐射光的频率。从式(2-3)和式(2-4)可得:

$$hv = E_2 - E_1 = -2.18 \times 10^{-19}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \tag{2-5}$$

① pm 称作皮米,$1\text{pm} = 10^{-12}$m

$$v=\frac{2.18\times10^{-18}}{h}\left(\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right)=3.29\times10^{15}\left(\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right) \quad (2-6)$$

这和黎德保从光谱实验得出的公式完全一致。这样玻尔理论就很好地解释了当时由实验得到的氢原子线状光谱的规律性，对 He^+、Li^{2+} 等单电子离子的解释也取得了很大的成功，将原子结构理论向前推进了一大步。

但玻尔理论不能解释多电子原子光谱，而且不能说明氢原子光谱的精细结构（氢光谱的每条谱线实际上是由若干条谱线组成的）及化学键的本质。这是因为当时对微观粒子运动的特点缺乏应有的认识，认为核外电子像行星绕太阳运动一样，沿着固定轨道运动。因此要了解原子核外电子运动的规律，首先要认识微观粒子运动的特点。

2.1.1 微观粒子的波、粒二象性

原子结构的近代理论是在认识微观粒子的波粒二象性这一基本特征的基础上建立和发展起来的。

迄今为止，人类已发现了 109 种元素，正是这些元素的原子组成了各种各样不同性质的物质。科学实验证明，原子是无限可分的。原子由原子核和电子组成，原子核中还包括更小的微粒质子和中子等。微观粒子包括分子、原子、质子、中子、电子等。探讨微观粒子的运动规律与物质的化学性质之间的关系，是化学工作者及有关人员关注的重要研究课题之一。

20 世纪初即已确认，光具有波粒二象性。例如，光在传播过程中出现干涉、衍射（波绕过障碍物弯曲传播的现象就叫衍射）等现象，显示波动性；但光电效应却需要用具有最小能量单位的光子概念才能解释，这表明光又有粒子性。这种在不同条件下分别表现出波动性或微粒性的性质叫做波粒二象性。对于微观粒子来说，粒子性容易理解（例如，电子具有最小的电量单位，其质量已测定），但微观粒子的波动性容易被人们忽视。既然长期以来只看到波动性的光同时具有粒子性，那么，粒子是否在某些情况下也可能呈现出波动性呢？

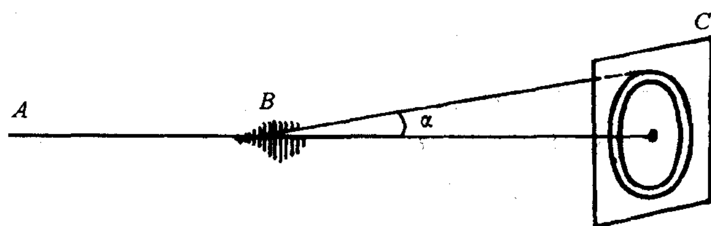
由于受到光具有二象性这个发现的启发，1924 年，德布罗依（L. De. Broglie）提出电子等微观粒子也有波粒二象性的假设，并且建立了一个数学关系式，把微观粒子的波长（λ）与它的质量（m）、运动速度（u）联系起来，即德布罗依关系式：

$$\lambda=\frac{h}{mu} \quad (2-7)$$

式中：h 是普朗克常数。

1927 年这种假设由美国物理学家戴维森（C. J. Davisson）和盖末（L. H. Germer）的电子衍射实验证实，如图 2-1 所示。后来用中子、原子、分子等粒子流也同样观察到衍射现象，充分证实了微观粒子具有波动性，也就证实了微观粒子具有波粒二象性。

从经典物理理论看，波是以连续分布于空间为特征的；粒子则是以分立分布（即一个一个微粒）为特征的。只要知道电子的起始位置及其某一方向上的速度，就可以完全肯定在多少时间后它将出现在该方向的某处。但微观粒子的运动并不服从宏观世界的牛顿定律。对于运动着的微观粒子，不可能同时准确地确定它的速度和位置（测不准原则）。因



A - 电子射线发生器； *B* - 晶体(光栅)； *C* - 底片

图 2-1 电子衍射示意图

为它们具有波粒二象性在空间各区域都有可能出现。如果以形而上学的观点看问题，这两种对立的性质是无法统一在同一客观物体身上的。那么微观粒子的波到底是一种什么波？应怎样理解波和粒子二者的矛盾统一呢？微观粒子的运动遵循什么规律？比较正确的是“统计”的解释。

对大量考察对象或同一考察对象的大量行为作总的处理方法称为统计方法，从中得出的规律称为统计规律。人们发现，用较强的电子流(大量电子)，可以在短时间内得到电子衍射照片。但用很弱的电子流(电子一个一个地先后到达底片)开始时只能在底片上发现一个一个的点，经过足够长的时间(大量电子先后到达底片)，便得到了衍射图 2-1，显示出波动性。可见波动性是和微观行为的统计规律联系在一起的。就大量粒子行为说，衍射强度(即波的强度)大的地方，粒子出现数目大，衍射强度小的地方，粒子出现的数目小。就一个粒子的行为来说，每次到达什么地方是不能准确预测的。但设想多次重复同样的实验，那么一定是衍射强度大的地方这个粒子出现的机会多，衍射强度小的地方出现的机会少。统计的解释就是认为在空间任一点波的强度与粒子出现的机会 (几率)成正比。在这种解释中，所谓波是指“几率波”，而几率是指粒子的几率。但应注意，这种微观粒子不遵循牛顿力学定律，没有固定的运动轨道，只有几率分布的规律。

此外，由玻尔理论已经看到(根据量子力学可以导出)核外电子的能量是量子化的。

综上所述，微观粒子的三个重要特点是：波、粒二象性，统计性，能量量子化。

那么，怎样描述电子的几率分布规律？它与通常所谓“电子云”的概念有何联系？这就要了解波函数的概念。

由于氢原子核外只有一个电子，结构最简单，从研究氢原子所得到的一些重要概念，如原子轨道、电子云等是理解多电子原子结构的基础，因此从氢原子结构入手来讨论原子核外电子的运动状态。

2.1.2 波函数、几率密度、电子云

1. 波函数

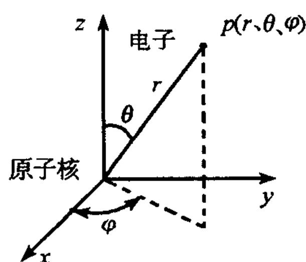
在物理学中，所有波现象都能用某种类型的波动方程来描述。微观粒子既然具有波粒二象性，也应该具有描述这种物质波性质的方程。1926 年，奥地利物理学家薛定谔(E. Schrodmger)提出了一个描述原子或分子等微观粒子运动规律的方程，即薛定谔方程。它是量子力学的基本方程。从数学上讲，它是一个“二阶偏微方程”：

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}+\frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-V)\psi=0 \tag{2-8}$$

式中：x、y、z 为粒子在空间的直角坐标；m 可近似看做是电子质量；E 为总能量即电子的动能和势能之和；V 是势能，即核与电子的吸引能；ψ(读作 psi)为方程的解。

薛定谔方程是用来描述质量为 m 的微观粒子在势能 V 的势场中的运动及其运动状态和能量关系的定态方程。因为薛定谔方程的每一合理的解 ψ，都表示该粒子运动的某一稳定状态，与这个解相应的常数 E 就是粒子处于这个稳定状态的能量。由于有很多解，说明具有多种运动状态。对于一定体系，能量最低的状态称为基态，能量较高的状态称为激发态。粒子由一个状态跃迁到另一个状态，能量的改变量是一定的，不能取任意的数值，即能量是量子化的。求解薛定谔方程的目的，是求出波函数 ψ 以及与 ψ 相对应的能量 E。如何解方程，不是本课程的任务，这里列出薛定谔方程的目的，主要是为了了解电子的波粒二象性。

为了求解薛定谔方程的波函数 ψ，常将直角坐标(x,y,z)改成为球极坐标(r,θ,φ)，如图 2－2 所示。



图附：

电子位置 $\begin{cases}\text{直角坐标}(x,y,z)\\ \text{球极坐标}(r,\theta,\varphi)\end{cases}$

坐标变换 $\begin{cases}x=r\sin\theta\cos\varphi\\ y=r\sin\theta\sin\varphi\\ z=r\cos\theta\\ r^2=x^2+y^2+z^2\end{cases}$

图 2－2　直角坐标与球极坐标的变换关系

为了讨论方便起见，将波函数分解为两部分：

$$\psi(r,\theta,\varphi)=R(r)Y(\theta,\varphi) \tag{2-9}$$

式中：函数 $R(r)$是波函数的径向部分，只含一个变量 r，它代表电子运动时离核的远近。由 $R(r)$可以了解到电子在核外运动的空间范围的大小；函数 $Y(\theta,\varphi)$是波函数的角度部分，包含两个变量 θ 和 φ，它们表示电子在核周围运动的方位角，由它们可以了解电子在核外各个方向上的空间分布。将这两部分综合起来，就可以反映出核外电子的运动状态。求解薛定谔方程，可以得到描述电子的不同运动状态的各种波函数，表 2－1 列出了氢原子若干波函数及其径向部分和角度部分。

2. 几率密度及电子云

波函数本身不能与任何可以观察到的物理量直接相联系，但波函数绝对值平方代表电子在核外空间某点(r,θ,φ)附近单位体积内出现的几率，即几率密度。若电子在空间一定体积 V 出现的几率为ρ，则

几率密度
$$|\psi|^2=\frac{\rho}{V} \tag{2-10}$$

以基态氢原子为例，将 $1s$ 波函数平方即得下式：

表 2-1　氢原子的波函数(a_0 = 玻尔半径)

轨道	$\psi(r,\theta,\varphi)$	$R(r)$	$Y(\theta,\varphi)$
$1s$	$\sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}}e^{-r/a_0}$	$2\sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}}e^{-r/a_0}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
$2s$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^3}}\left(2-\frac{r}{a_0}\right)e^{-r/2a_0}$	$\sqrt{\frac{1}{8a_0^3}}\left(2-\frac{r}{a_0}\right)e^{-r/2a_0}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
$2p_z$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^3}}\left(\frac{r}{a_0}\right)e^{-r/2a_0}\cos\theta$		$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$
$2p_x$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^3}}\left(\frac{r}{a_0}\right)e^{-r/2a_0}\sin\theta\cos\varphi$	$\sqrt{\frac{1}{24a_0^3}}\left(\frac{r}{a_0}\right)e^{-r/2a_0}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\cos\varphi$
$2p_y$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^3}}\left(\frac{r}{a_0}\right)e^{-r/2a_0}\sin\theta\sin\varphi$		$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\sin\varphi$

$$|\psi|^2=\frac{1}{\pi a_0^3}e^{-2r/a_0} \qquad (2-11)$$

式中:a_0 为玻尔半径;r 为距离。该式反映了电子几率密度 $|\psi|^2$ 与 r 的关系,随着 r 的增大,几率密度迅速减小,当 $r\to 0$ 时,$|\psi|^2$ 有一最大值$\frac{1}{\pi a_0^3}$,这时电子在核外某空间单位体积内的几率密度为最大。

但是考查不同的同心球壳(即离核不同的 r 的球壳)中的几率总数时,发现核附近的几率密度虽大,但总几率并不是最大。对氢原子来说,原子半径为 5.29pm 的球壳几率最大,这一点可以这样来理解:

假定考查电子离核距离为 r_1、r_2、r_3 三个单位球壳的总几率。

因为　　　　几率 = 几率密度 × 体积

而　　　　球壳体积 = $4\pi r^2$ × 厚度

单位球壳即是厚度为 1 的球壳。

若已知	r_1	$r_2(r_2=2r_1)$	$r_3(r_3=3r_1)$
各球壳几率密度	0.5	0.3	0.1
各球壳总几率	$0.5\times4\pi r_1^2\times1=2.0\pi r_1^2$	$0.3\times4\pi r_1^2\times1=4.8\pi r_1^2$	$0.1\times4\pi r_3^2\times1=3.6\pi r_1^2$

从以上可知,总几率是 r_2 处单位球壳内最大,核附近几率密度虽最大,但因其体积小,二者乘积总几率并不大。

常以小黑点的疏密程度来表示空间各点的几率密度大小,$|\psi|^2$ 大的地方,黑点较密;$|\psi|^2$ 小的地方,黑点较疏。按几率密度分布,电子仿佛是分布在核的周围空间,就如同这些黑点,像笼罩在核外的云雾一样。因而常常形象地将电子在核外空间的几率密度分布,即 $|\psi|^2$ 在空间的分布图形称电子云。但这并非说电子真的像云那样分散,不再是一个粒子,而是对电子运动具有统计性的一种形象的说法。所以电子云就是电子在核外空间出现的几率密度分布的形象化描述法,图 2-3 是氢原子基态的电子云。

对氢原子基态，从几率密度看，由核向外越来越小，但从球壳总几率看，在距核 5.29pm 时单位球壳最大。要注意的是图中黑点的数目。对一个氢原子来说，黑点数并不代表电子的数目，而是代表一个电子在空间各点出现的几率的大小，是一个电子运动规律上的统计性的反映。

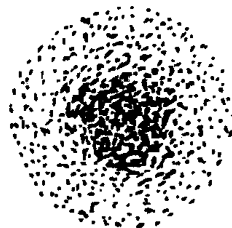


图 2-3　氢原子 1*s* 电子云

在多电子的原子中，不同运动状态的电子都各有其相应的电子云图像。

2.1.3　量子数

求解薛定谔方程，可以得到描述电子的不同运动状态的多种波函数（表 2-1）。为了使解出的波函数具有实际的物理意义，需要引入几个参数（通常称为量子数：n, l, m）作为限制条件。它们既相互联系又相互制约，其取值遵循一定的规则。

1. 主量子数 n

n 只能取 1,2,3,…,n 为正整数。主量子数 n 代表核外电子离核的远近，或者说反映了电子在核外出现的空间范围大小。n 是决定原子中电子能量以及离核的平均距离的主要因素，这是很重要的。对氢原子，电子的能量完全由 n 决定：

$$E_n = \frac{-2.179 \times 10^{-18}}{n^2}(\mathrm{J}) \qquad (2-12)$$

n 值越大，电子的能量越高。在一个原子内，具有相同主量子数的电子几乎在同样的空间范围内运动，所以主要量子数相同的电子构成一层，称为电子层（也称电子主层），常用 K, L, M, N 等表示：

n	1	2	3	4	5	6	7	…
电子层	K	L	M	N	O	P	Q	…

2. 角量子数 l

l 只能取从 0 开始一直到 $(n-1)$ 的整数。n 值定了后，l 不能取等于和大于 n 的整数，即可取的值为 $l \leqslant n-1$，可取 n 个值。如当 $n=2$ 时，l 可取 0 和 1 两个值，其余依此类推。

角量子数又称副量子数，它决定了电子云在核外空间分布的形状（见图 2-5）。例如 $l=0$ 时是球形分布；$l=1$ 时是哑铃形分布；$l=2$ 时是花瓣形分布等。对于多电子原子，l 还与能量有关，即原子轨道 n 相同而形状不同的能量也不同，l 大的，原子轨道能量高，即 $E_{ns} < E_{np} < E_{nd}$ 等，这可由 n 相同时 l 越小的电子在核附近出现的机会多、受核吸引较大、能量较低来理解。当 l 相同时，n 增加能量升高，即 $E_{1s} < E_{2s} < E_{3s}$ 等。

n 和 l 相同的电子具有相同的能量，构成一个能级。每一个电子层有若干能级（也称电子亚层），电子层和电子亚层间的关系可以由 n 和 l 之间的相互组合得到。如 $n=1$，l 只能取 0 一个数值，所以在 $n=1$ 的 K 层中只有一个亚层，即 1*s*。同样，$n=2$ 时，l 只能取 0 和 1 两个数值，有两个亚层。因此，每个 n 下 l 的取值总数即为亚层数，即 n 等于几这一层就有几个亚层。l 数值与光谱学规定的亚层符号之间的对应关系为：

l	0	1	2	3	…
电子亚层	s	p	d	f	…

3. **磁量子数 m**

m 的取值受 l 的限制，可取的值为 $|m| \leqslant l$，可取 $2l+1$ 个数值。如当 $l=0$ 时，m 可取一个 0 值；$l=1$ 时，m 可取 -1、0、$+1$ 三个数值，其余类推。在 n 和 l 相同时，m 决定了电子云在核外空间的伸展方向，即角度分布。不同的 m 取值，有不同的角度分布。例如，$l=1$ 时，m 有三个取值（0 和 ± 1），即有三个不同的伸展方向，$l=2$ 时，m 有五个取值$(0, \pm 1, \pm 2)$，即有五个不同的伸展方向，每种形状的电子云在空间伸展方向的数目就取决于 m 的取值个数，由于 m 的取值个数为 $2l+1$，所以每种形状的电子云就有 $2l+1$ 个空间取向。基态时，磁量子数 m 与电子的能量无关，尽管电子分布的伸展方向不同，但其能量相等。

4. 自旋量子数 m_s

电子除了核外的高速运动外，还有电子自身的自旋运动，称为电子的自旋。自旋量子数 m_s 的取值只有$\frac{1}{2}$或$-\frac{1}{2}$。通常用箭头"↑"和"↓"来表示两种自旋状态。自旋量子数与波函数无关，但与物质的磁性质有关。

解薛定谔方程所得的氢原子波函数 ψ 与主量子数 n、角量子数 l、磁量子数 m 这三个量子数有关。当三个量子数组合方式(n, l, m)一定时，波函数的形式也是一定的。所以薛定谔方程的每一个波函数解都由相应的一组量子数(n, l, m)来表征。例如，当 $n=1$ 时，$l=0$，$m=0$。这三个量子数的组合方式只有一种，即$(1,0,0)$。这时解出的波函数也只有一种，以 $\psi_{1,0,0}$表示。当 $n=2$ 时，l 有 0 和 1 两个取值，m 有 0 和 ± 1 三个取值。它们的组合方式有$(2,0,0)$、$(2,1,0)$、$(2,1,1)$、$(2,1,-1)$四种，即有相应的四个波函数 $\psi_{2,0,0}$、$\psi_{2,1,0}$、$\psi_{2,1,1}$、$\psi_{2,1,-1}$。当 $n=3$ 时，有相应的 9 个波函数；$n=4$ 时，有 16 个波函数。其余类推。

2.1.4 原子轨道及角度分布

电子在原子核外空间的运动状态可以借助于波函数来描述，习惯上仍称波函数为原子轨道（或确称原子轨道函数或简称原子轨函）。但"原子轨道"与经典力学中"轨道"的含义是截然不同的。后者是指具有固定路径的运动轨迹，而量子力学对个别微粒的运动途径只能说明几率性的判断，不能作出电子是循着一条固定的路径在运动。此外，表征氢原子中电子波函数的三个量子数也同样适用于表征氢原子的原子轨道。并统称为轨道量子数。根据光谱学上的规定，角量子数 $l=0,1,2,3$ 的原子轨道分别称为 s, p, d, f 轨道，通常将相应的主量子数写在前面，称为 $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d$ 等轨道。表 2-2 列出了氢原子轨道与三个量子数之间的关系以及轨道名称和轨道数。

从表 2-2 可以看出，每种形状的原子轨道的数目等于相应磁量子数 m 的可取数的个数，即$(2l+1)$个。各电子层中的亚层数就等于 l 可取数的个数，也即 n 的数值。各电子层的原子轨道总数就等于相应主量子数 n 的平方，即每层原子轨道总数 $= n^2$。以上这些结论，对于用原子结构的知识来讨论原子的电子构型和周期表是很有用的。

每一组轨道量子数可以确定出一个波函数。根据波函数可以描绘出原子轨道的图形，由表 2－1 可见，波函数的径向部分 $R(r)$只随距离 r 而变化，角度部分 $Y(\theta,\varphi)$只随方位角(θ,φ)而改变。原子轨道的角度分布对化学键的形成有重要的意义，并且常将波函数的角度分布图作为原子轨道的直观形象。下面以氢原子为例介绍某些角度分布图形。

表 2－2　波函数、量子数、轨道数之间的关系表

主量子数 n	副量子数 l	磁量子数 m	波函数	原子轨道名称	轨道数	主层中原子轨道数
1	0	0	$\psi_{1,0,0}$	1s	1	1
2	0	0	$\psi_{2,0,0}$	1s	1	4
	1	0	$\psi_{2,1,0}$	2p	3	
		+1	$\psi_{2,1,1}$			
		－1	$\psi_{2,1,-1}$			
3	0	0	$\psi_{3,0,0}$	3s	1	9
	1	0	$\psi_{3,1,0}$	3p	3	
		+1	$\psi_{3,1,1}$			
		－1	$\psi_{3,1,-1}$			
	2	0	$\psi_{3,2,0}$	3d	5	
		1	$\psi_{3,2,1}$			
		－1	$\psi_{3,2,-1}$			
		+2	$\psi_{3,2,2}$			
		－2	$\psi_{3,2,-2}$			

1. s 轨道

由表 2－1 可知，所有 s 态波函数的角度部分都和 1s 态相同

$$Y_s=\sqrt{\frac{1}{4\pi}} \qquad (2-13)$$

它是一个与角度无关的常数，所以它们的角度分布图是一个半径为$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$的球面，Y_s 值在各个方向都相同。故通常说 s 轨道是球形对称的(如图 2－5 所示)。

2. p 轨道

所有 p 态波函数的角度部分都为：

$$Y_{p_z}=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta \qquad (1-14)$$

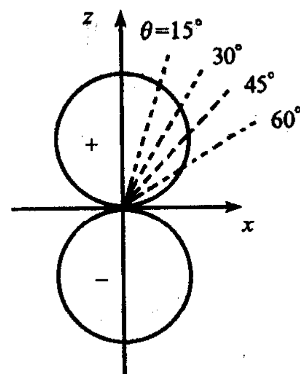


图 2－4　p_z 原子轨道的角度部分

它只与 θ 有关，而与 φ 无关，所以原子轨道的角度部分图是一个绕 z 轴旋转的曲面。作图时先将不同的 θ 值代入上式，计算出 $\cos\theta$ 和 Y_{p_z} 值，如表 2－3 所示。再将 Y_{p_z} 值对 θ 作图，如图 2－4 所示。将此图形绕 z 轴旋转 180°、即为 p_z 轨道的角度部分立体图。

表 2-3　pz 态波函数与角度变化关系表

θ	0°	30°	60°	90°	120°	150°	180°
$\cos\theta$	1	0.866	0.50	0	-0.50	-0.866	-1
Y_{p_z}	0.489	0.423	0.244	0	-0.244	-0.423	-0.489

图 2-4 反映了 Y_{p_z}值随 θ 的变化。因为在 z 轴方向($\theta=0$)出现最大值,所以叫 p_z 轨道的角度分布图。与此类似,p_x 和 p_y 轨道的角度分布图分别在 x 和 y 轴上有最大值,而形状与 p_z 轨道是一致的（如图 2-5)。由于解出的函数值有正值和负值之分,故在对称轴两侧标上“+”和“-”。

3. d 轨道

五个 d 轨道的角度分布图如图 2-5 所示。每个 d 轨道也有正、负值两部分。除 d_{z^2}轨道外,其余四个 d 轨道都是形状相同,取向不同。d_{z^2}轨道在沿 Z 轴方向上;$d_{x^2-y^2}$轨道在沿 x 轴和 y 轴的方向上;d_{xy}和 d_{x^2}及 d_{y^2}轨道分别在沿 xy、xz、yz 等轴夹角的平分线上。

4. f 轨道

七个 f 轨道的角度分布图形比较复杂,这里不再介绍。

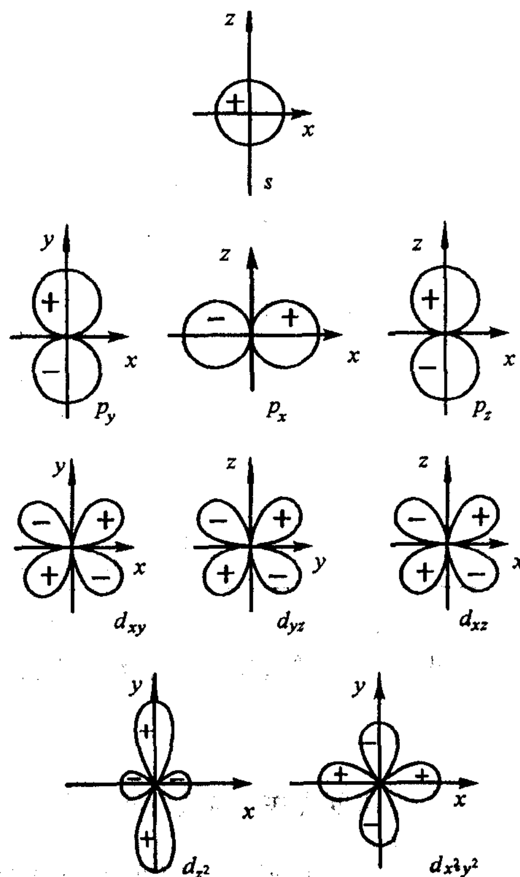


图 2-5　s、p、d 原子轨道的角度分布

2.1.5　原子轨道的能级

解薛定谔方程的目的是求出波函数和相应的能量 E。不同的波函数 ψ 反映了电子在核外的不同运动状态。而相应的能量 E 则反映了电子所处的不同能量状态。

对于氢原子,核电荷 $Z=1$,核外只有一个电子,其能量状态比较简单,与解出的各波函数相应的能量 E 可用一个统一的数学式表示:

$$E_n=-R\left(\frac{Z}{n}\right)^2 \tag{2-15}$$

式中:R 为里得堡常数;Z 为核电荷;n 为主量子数;E_n 是主量子数为 n 时电子的能量。

由上式可见,在单电子原子中,由于电子只能与原子核相互作用,电子的能量只与主量子数 n 有关,n 愈大,电子的能量愈大,或者说电子所处的原子轨道的能级愈高。对氢原子而言,

$$E_{1s}<E_{2s}\approx E_{2p}<E_{3s}\approx E_{3p}\approx E_{3d}<E_{4s}\cdots$$

在多电子原子中,由于含有两个以上的电子,情况复杂多了,电子除了受到核的吸引

外,还受到其他电子的排斥。由于核的引力使电子向核靠近,能级降低;而电子间的排斥使电子远离原子核,能级升高,电子所处的能级取决定于这两种因素的综合。为了简便起见,通常把某一电子受其余电子的排斥看做是减弱(屏蔽)了核对该电子的引力。这种作用叫做其余电子对该电子的屏蔽效应。表示屏蔽效应大小的数值称为屏蔽系数。因为,某一电子受到的有效核电荷 Z^*(被其它电子屏蔽后的核电荷称有效核电荷)就等于核电荷 Z 减去屏蔽系数 σ:

$$Z^* = Z - \sigma \tag{2-16}$$

因此,多电子原子中,电子的能量表达式应修改为:

$$E_n = -R\left(\frac{Z-\sigma}{n}\right)^2 = -R\left(\frac{Z^*}{n}\right)^2 \tag{2-17}$$

这就是说,多电子原子中的电子相当于只受到一个有效核电荷所产生的势场的作用。这就与氢原子的一个电子只受到一个质子产生的势场的作用相似。显然,这仅是一种近似的处理方法,这样的处理使一个复杂的问题简化了。当然,所得的结果只能是近似的。

那么,σ 值大小有什么规律呢?我们可以通过如下的比喻来说明。原子核外的电子层好像一层层带负电荷的"球壳",将原子核的正电荷逐层"遮挡",因此,越在外层的电子所感受到的核电荷越小。而外层电子却不能"遮挡"核对内层电子的吸引。所以一般来说,内层电子对外层电子的 σ 值大,同层电子次之,外层电子对内层电子 $\sigma=0$。屏蔽系数 σ 可以利用光谱数据得出。1931 年,美国化学家斯莱特(J. C. Slatar)提出了一套计算 σ 的经验规则,这里不作介绍。但必须知道,σ 的大小不仅与主量子数 n 有关,也与角量子数 l 有关。因此,在多电子原子中,电子的能量与 n 和 l 两个量子数有关。

对元素的原子轨道能量的相对高低,化学家们提出了多种原子轨道近似能级图。图 2-6 是比较简单的一种。它可以帮助我们从总体上对原子轨道能级,以及它与原子序数的关系有一个大致了解。图中所有曲线的斜率几乎都为负值,与式(2-17)是一致的。由图可以看出,Na 原子($Z=11$)的 $3s$ 能级比 K 原子($Z=19$)的 $3s$ 能级能量要高。除氢原子的轨道能级只取决于主量子数外,所有多电子原子在主量子数相同的各个轨道中,都因角量子数不同而分裂为 ns、np、nd 等几种原子轨道。当 n 和 l 都不同时,情况比较复杂,这时将发生能级交错的现象。例如 $E_{4s} < E_{3d} < E_{4p}$, $E_{5s} < E_{4d} < E_{5p}$ 等。多电子原子中能级交错的这种复杂性,反映了电子的波粒二象性在核外空间运动状态的复杂性。

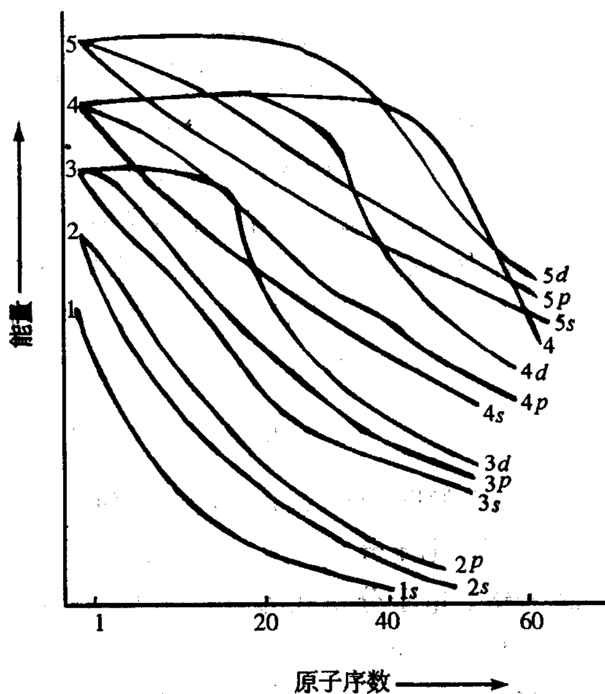


图 2-6 原子轨道的能级和原子序数的关系示意图

鲍林(L.Pauling)根据光谱数据提出了原子轨道的近似能级顺序：

$$1s,\ 2s2p,\ 3s3p,\ 4s3d4p,\ 5s4d5p,\ 6s4f5d6p,\ 7s5f,\ \cdots$$

鲍林的原子轨道近似能级顺序并不能反映所有元素原子轨道能级的实际情况。它只表示各种元素的原子随核电荷的增加依次增加的电子在原子轨道上出现的先后次序。它对于确定核外电子的分布和写出各种元素原子的电子分布式比较方便、简单。

2.2 原子的电子构型和元素周期系

2.2.1 核外电子分布原则

1. 能量最低原理

任何物质体系总是以能量最低的状态为稳定状态，即能量最低原理，这是自然界普遍存在的自然法则。因此电子在原子轨道上的分布要尽可能使体系的能量为最低。这就是说，电子首先填充能量最低的 $1s$ 轨道，然后根据原子轨道的近似能级顺序依次向较高能级填充。

2. 鲍林不相容原理

每个原子轨道最多只能容纳两个电子，而且这两个电子自旋方向必须相反。或是说，一个原子中不允许有四个量子数完全相同的电子。

3. 洪特规则

洪特规则在这里的含意为最多轨道原则，即电子将尽可能多地分占不同的等价轨道，并且自旋平行。所以，碳原子中的两个 $2p$ 电子的分布，按洪特规则，即

$2p^2$ 应该是：[↑][↑][ ]

而不是：[↑↓][ ][ ]　或　[↑][↓][ ]

氮原子中 3 个 $2p$ 电子也是分布在三个等价 p 轨道，并取相同的自旋方向，即

$2p^3$ 应该是：[↑][↑][↑]

这就是说，在 p 轨道上有三个电子时，以半充满状态为最稳定。同理，d^5 和 f^7 也以半充满状态为稳定。量子力学的理论证明，这样的电子排布符合能量最低原理。

量子力学的理论指出，在等价轨道上的电子分布全充满和全空状态也具有较低的能量和较大的稳定性。即

$$\text{相对稳定的状态}\begin{cases}\text{全充满：} p^6, d^{10}, f^{14} \\ \text{全　空：} p^0, d^0, f^0\end{cases}$$

根据以上规则，可以确定各种元素的基态原子中电子的分布式，如

19 号钾。电子分布式为：$1s^22s^22p^63s^23p^64s^1$，而不是 $3p^63d^1$，这是因为 $E_{4s} < E_{3d}$。

24 号铬。电子分布式为：$1s^22s^22p^63s^23p^64s^13d^5$，而不是 $4s^23d^4$，这是因为等价轨道半满($3d^5$)较稳定。

29 号铜。电子分布式为：$1s^22s^22p^63s^23p^64s^13d^{10}$，而不是 $4s^23d^9$，这是因为等价轨道全满($3d^{10}$)较稳定。类似情况还有 42 号钼、46 号钯、47 号银等。

应该注意的是，原子中电子分布原则是根据光谱数据归纳出来的。利用这些原则确

定核外电子的分布,对绝大多数元素原子来说是正确的,但也有例外。如 74 号钨和 78 号铂的最外层电子构型分别是 ~ $5s^2 5p^6 5d^4 6s^2$ 和 ~ $5s^2 5p^6 5d^9 6s^1$。对此至今还没有令人满意的解释,这表明原子结构中的奥秘还有待进一步探索。元素的核外电子分布参见表 2-4。

2.2.2 元素周期系

元素周期律的表述为:元素的性质是原子序数的周期性函数。根据元素周期律,众多的化学元素按内在的有机联系所形成的体系叫做元素周期系。元素周期表就是元素周期律(系)的具体表现形式。有许多种不同形式的周期表,但广泛应用的是长周期表(见附录Ⅸ)。

1. 周期

将已发现的 109 个元素原子按原子序数排列起来,并按核外电子分布的电子层数分组,可分为七组。每组称为一个周期,共七个周期。每个周期电子的填入都是以 ns^1 开始到 ns^2np^6 告终。第四、第五周期中间,分别以 21 号和 39 号元素开始出现 $(n-1)d^{1\sim10}$ 电子。第六周期从 58 号元素开始出现 $(n-2)f^{1\sim14}$ 电子。第七周期是一个未完成周期。每个周期中包含的元素数目等于相应各能级组内能够容纳的最多电子数目。

表 2-4 原子的电子层结构表

周期	原子序数	元素符号	电子层																	
			K	L		M			N				O				P			Q
			1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
1	1	H	1																	
	2	He	2																	
2	3	Li	2	1																
	4	Be	2	2																
	5	B	2	2	1															
	6	C	2	2	2															
	7	N	2	2	3															
	8	O	2	2	4															
	9	F	2	2	5															
	10	Ne	2	2	6															
3	11	Na	2	2	6	1														
	12	Mg	2	2	6	2														
	13	Al	2	2	6	2	1													
	14	Si	2	2	6	2	2													
	15	P	2	2	6	2	3													
	16	S	2	2	6	2	4													
	17	Cl	2	2	6	2	5													
	18	Ar	2	2	6	2	6													

续表

周期	原子序数	元素符号	电子层																	
			K	L		M			N				O				P			Q
			1*s*	2*s*	2*p*	3*s*	3*p*	3*d*	4*s*	4*p*	4*d*	4*f*	5*s*	5*p*	5*d*	5*f*	6*s*	6*p*	6*d*	7*s*
4	19	K	2	2	6	2	6		1											
	20	Ca	2	2	6	2	6		2											
	21	Sc*	2	2	6	2	6	1	2											
	22	Ti	2	2	6	2	6	2	2											
	23	V	2	2	6	2	6	3	2											
	24	Cr	2	2	6	2	6	4	1											
	25	Mn	2	2	6	2	6	5	2											
	26	Fe	2	2	6	2	6	6	2											
	27	Co	2	2	6	2	6	7	2											
	28	Ni	2	2	6	2	6	8	2											
	29	Cu	2	2	6	2	6	10	1											
	30	Zn	2	2	6	2	6	10	2											
	31	Ga	2	2	6	2	6	10	2	1										
	32	Ge	2	2	6	2	6	10	2	2										
	33	As	2	2	6	2	6	10	2	3										
	34	Se	2	2	6	2	6	10	2	4										
	35	Br	2	2	6	2	6	10	2	5										
	36	Kr	2	2	6	2	6	10	2	6										
5	37	Rb	2	2	6	2	6	10	2	6			1							
	38	Sr	2	2	6	2	6	10	2	6			2							
	39	Y*	2	2	6	2	6	10	2	6	1		2							
	40	Zr	2	2	6	2	6	10	2	6	2		2							
	41	Nb	2	2	6	2	6	10	2	6	4		1							
	42	Mo	2	2	6	2	6	10	2	6	5		1							
	43	Tc	2	2	6	2	6	10	2	6	5		2							
	44	Ru	2	2	6	2	6	10	2	6	7		1							
	45	Rh	2	2	6	2	6	10	2	6	8		1							
	46	Pd	2	2	6	2	6	10	2	6	10									
	47	Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	10		1							
	48	Cd	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2							
	49	In	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	1						
	50	Sn	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	2						
	51	Sb	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	3						
	52	Te	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	4						
	53	I	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	5						
	54	Xe	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6						

续表

周期	原子序数	元素符号	电子层																	
			K	L		M			N				O				P			Q
			1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
6	55	Cs	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			1			
	56	Ba	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			2			
	57	La*	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1		2			
	58	Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1	2	6	1		2			
	59	Pr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6			2			
	60	Nd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6			2			
	61	Pm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6			2			
	62	Sm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6			2			
	63	Eu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6			2			
	64	Gd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1		2			
	65	Td	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6			2			
	66	Dy	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6			2			
	67	Ho	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6			2			
	68	Er	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6			2			
	69	Tm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6			2			
	70	Yb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6			2			
	71	Lu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1		2			
	72	Hf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2		2			
	73	Ta	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	3		2			
	74	W	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4		2			
	75	Re	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5		2			
	76	Os	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6		2			
	77	Ir	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	7		2			
	78	Pt	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	8		1			
	79	Au	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9		1			
	80	Hg	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	1		
	81	Tl	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	2		
	82	Pb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	3		
	83	Bi	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	4		
	84	Po	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	5		
	85	At	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		
	86	Rn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		

续表

周期	原子序数	元素符号	电子层																	
			K	L		M			N				O				P			Q
			1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
7	87	Fr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		1
	88	Ra	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		2
	89	Ac*	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	1	2
	90	Th	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	2	2
	91	Pa	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	2	6	1	2
	92	U	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	3	2	6	1	2
	93	Np	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	4	2	6	1	2
	94	Pu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	6	2	6		2
	95	Am	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6		2
	96	Cm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6	1	2
	97	Bk	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	9	2	6		2
	98	Cf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	10	2	6		2
	99	Es	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	11	2	6		2
	100	Fm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	12	2	6		2
	101	Md	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	13	2	6		2
	102	No	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6		2
	103	Lr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	1	2
	104	Rf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	2	2
	105	Db	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	3	2
	106	Sg	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	4	2
	107	Bh	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	5	2
	108	Hs	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	6	2
	109	Mt	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	7	2

* 方框内是过渡元素，双框内是镧系或锕系元素。

2. 族

周期表中族的划分实质上取决于原子的外层电子分布，可划分为主族和副族，分别以 A 和 B 表示。一般讲，最后一个电子填入到 *s* 或 *p* 轨道上的元素为主族元素，填入到 *d* 或 *f* 轨道上的元素为副族元素或内过渡元素。长式周期表从纵向划分有 18 个系列，除最后一个系列的稀有气体定为 0 族外，其余共分为八个族。从Ⅰ族到Ⅶ族各含两个系列，分为主族和副族。第Ⅷ族含有三个系列，共 9 个元素，其中 Fe、Co、Ni 称为铁系元素，Ru、Rh、Pd 和 Os、Ir、Pt 分别称为轻铂系和重铂系元素。ⅢB 族中的 La 和 Ac 后面还分别包含 14 个元素，排列在周期表的下方，分别称为镧系和锕系元素。

3. 元素的分区与价电子构型

各元素原子中最后填充的一或二个亚层上的电子较内层电子所处的能级高，在化学反应中，一般只是这一或二个亚层上的电子发生变化，我们把这一或二个亚层的电子构型

称为价电子构型。元素的价电子构型是讨论元素性质的重要基础，应当熟练地掌握。根据最后一个电子填入的亚层不同，可将周期表中的元素划分为五个区域，分别称为 s 区、p 区、d 区、ds 区和 f 区，如图 2－7 所示。

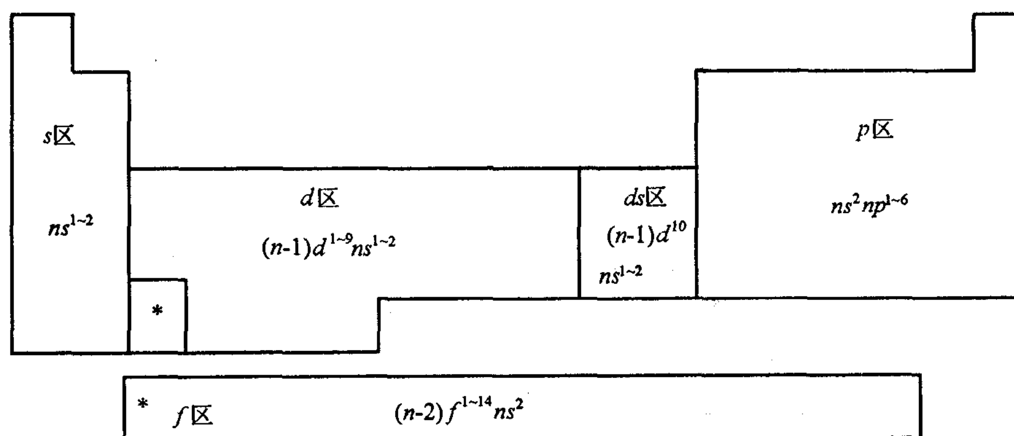


图 2－7 长式周期表分区图

（1）s 区

s 区包括ⅠA 和ⅡA 族元素，电子最后填充 s 亚层，价电子构型为 ns^1 和 ns^2。它们只有 1～2 个 s 价电子，很容易丢掉。所以 s 区元素都是非常活泼的金属元素，这些元素最外层的 s 电子数就是该元素的最高价数。

（2）p 区

p 区包括ⅢA～ⅦA 和 0 族元素，电子最后填充 p 亚层，价电子构型为 $ns^2np^{1\sim6}$（He 为 $1s^2$）。除 0 族外，它们的价电子构型为 $ns^2np^{1\sim5}$，故该区元素在化学反应中的最高价数分别为 3～7。由于反应条件不同，p 区元素并非完全丢失最外层的 1～7 个价电子，所以该区元素常有变价，故称它们为可变化合价元素。一般地说，同一周期的 p 区元素，随原子序数的增加，丢失电子的趋势下降，而获得电子的能力却增大。它们获得电子后处于 ns^2np^6 全满稳定状态，在化合物中呈现负价（特别是活泼的非金属元素）。

0 族元素由于具有 ns^2np^6 全满的电子层稳定结构，故一般表现为化学惰性，但并非绝对不发生化学反应。1962 年以后实验证明，某些惰性气体在一定条件下可以形成具有真正化学键的化合物，如 XeF_2，XeO_3 等。所以有的周期表将“0”族改为“ⅧA”族，“惰性气体”改名为“稀有气体”。所有的非金属元素都在 p 区。

（3）d 区

d 区包括ⅢB～ⅦB 和第Ⅷ族元素，价电子构型一般为 $(n-1)d^{1\sim9}ns^{1\sim2}$。$d$ 区元素与 s 区、p 区不同，其价电子除最外层的 s 电子外，还有次外层的 d 电子。由于 d 区元素电子构型上的差别仅在于次外层 d 轨道上的电子数不同，所以 d 区元素在性质上的差异相对来说是较小的。这正是副族元素（过渡元素）与主族元素的一个重要的区别。d 区元素在化学反应条件不同时也呈现出多种变价。它们的最高价数为其族数。d 区元素都是金属元素。

（4）ds 区

ds 区包括ⅠB、ⅡB族元素，外层价电子构型为$(n-1)d^{10}ns^{1\sim2}$。由于次外层 d 轨道上的电子已全满，失去 d 电子相当困难，所以该区元素在化学反应中的价电子以 s 电子为主。又由于 ds 区是处于 d 区和 p 区之间这一特殊位置，可算是由 d 区向 p 区的小"过渡区"。ⅠB族元素虽以正一价为主，但也有失去次外层 d 电子的不同价态的化合物，如 CuO、AgO、$AuCl_3$ 等，ⅡB族元素可失去最外层 2 个 s 电子，呈现正二价态。

(5) f 区

f 区包括镧系和锕系元素，价电子构型一般是$(n-2)f^{1\sim14}ns^2$。它们电子构型的差别在于倒数第三层$(n-2)f$ 轨道上电子数不同，由于最外两层电子数基本相同，故同一周期元素的性质非常相似，该区元素的化合价态有不少元素在$(n-1)d$ 亚层上的 d 电子参与成键。如 Ce、Gd、U、Np 等元素都有这种 d 价电子。因此，f 区元素的价电子可能分别出现在 ns、$(n-1)d$ 和$(n-2)f$ 各能级上，故化合价的变动范围较大，有的元素有 +3、+4、+6 等多种价态，但也有的元素没有变价(一般为 +3)。

元素的化学性质主要取决于原子价层电子的构型。一般在讨论性质与结构的关系时，也主要是讨论价层电子构型的变化对性质的影响。

2.2.3 元素某些性质的周期性变化

元素的一些性质，如原子半径、电离能等、显示周期性的变化。这与原子的电子层结构有密切的关系。对这些性质的讨论有助于对原子结构有关理论的理解。

1. 原子半径

由于电子的波粒二象性，核外电子并没有固定的轨道，原子不像乒乓球那样具有明确界面，测量单个原子的半径就像用尺测量球状雾团的半径那样，得不到确定的数值。因此，通常是由实验测得化合物或单质中相邻原子的核间距离，把它当作原子半径之和，从而求得原子半径，其数值与测量的条件和方法有关，由共价化合物的核间距离而求得的原子半径叫共价半径；由金属晶体的核间距离而求得的原子半径叫金属半径；由分子晶体相邻分子间两个邻近原子的核间距离而求得的原子半径叫范德华半径。这里不介绍测量原子半径的方法，而侧重于讨论原子半径相对大小变化的一般规律。表 2-5 列出了各种元素的原子半径。

原子半径的变化受有效核电荷和核外电子的相互排斥作用两个因素共同制约。有效核电荷增大使原子半径减小，核外电子的相互排斥增强，使原子半径增大。

从表 2-5 可以看到，同一周期从左到右原子半径减小，而短周期元素由左到右原子半径缩小较显著，长周期中部原子半径缩小较慢。这是为什么?

我们知道，第二、三两个短周期，从左到右由于电子增加在同一最外电子层，同一层电子间的屏蔽效应小(σ 一般为 0.35)，有效核电荷的增加起主要作用，即 $Z^*=Z-\sigma$ 大，故原子半径缩小较显著。长周期(第四、五、六周期)中部包含过渡元素和内过渡元素，因其电子的增加是填充在$(n-1)$层或$(n-2)$层，屏蔽效应大($\sigma=0.85$ 或 1.00)，故有效核电荷 Z^* 增加不大，因而原子半径缩小较慢。尤其是镧系元素的原子半径变化趋势极缓，相邻原子间原子半径相差多数为 0.001nm，但经过从 La 到 Lu 的 15 个元素累加起来却缩小了很多，已达 0.015nm。这种现象称为镧系收缩。由于镧系收缩影响到第六周期元素

的原子半径,致使ⅣB的同族元素的原子半径十分相近,故它们的性质也很相似。这在无机合成和分析化学中(如锆铪分离和铌钽分离)曾成为科研难题,许多化学家为此付出了艰辛的努力。镧系收缩现象对周期系元素性质的递变有不可忽视的影响,这在研究和学习元素及化合物性质时非常引人注目。

表2-5 元素的原子半径($\times 10^{-10}$m)

(第一排数据为金属半径;第二排数据为共价半径)

IA																	ⅧA
·H — 0.28	ⅡA											ⅢA	ⅣA	VA	ⅥA	ⅦA	He — 0.54
Li 1.520 1.336	Be 1.113 0.90											B 0.98 0.795	C 0.914 0.772	N 0.92 0.549	O — 0.604	P — 0.709	Ne — 0.71
Na 1.858 1.599	Mg 1.599 1.36	ⅢB	ⅣB	VB	ⅥB	ⅦB	ⅧB			IB	ⅡB	Al 1.432 1.18	Si 1.176 1.126	P 1.105 0.947	S 1.03 0.941	Cl 0.99	Ar 0.98
K 2.272 1.962	Ca 1.974 1.74	Sc 1.641 1.44	Ti 1.448 1.32	V 1.311 1.22	Cr 1.249 1.18	Mn 1.366 1.17	Fe 1.241 1.17	Co 1.253 1.16	Ni 1.246 1.15	Cu 1.278 1.17	Zn 1.333 1.25	Ca 1.221 1.26	Ce 1.225 1.22	As 1.248 1.20	Se 1.161 1.076	Br — 1.142	Kr — 1.12
Rb 2.475 2.16	Sr 2.152 1.91	Y 1.803 1.62	Zr 1.590 1.45	Nb 1.429 1.34	Mo 1.363 1.30	Te 1.352 1.27	Ru 1.325 1.25	Rb 1.345 1.25	Pd 1.376 1.28	Ag 1.445 1.34	Cd 1.490 1.48	In 1.626 1.44	Sn 1.405 1.41	Sb 1.45 1.40	Te 1.432 1.295	I — 1.333	Xe — 1.31
Cs 2.655 2.35	Ba 2.174 1.98	La 1.877 1.69	Hf 1.564 1.44	Ta 1.43 1.34	W 1.371 1.30	Re 1.371 1.20	Cs 1.338 1.26	Ir 1.357 1.27	Pt 1.388 1.30	Au 1.442 1.34	Hg 1.503 1.49	Tl 1.704 1.48	Pb 1.750 1.48	Bi 1.548 1.46	Po 1.673 1.46	At — (1.45)	Rn
Fr	Ra	Ac 1.878 -															

Ce 1.824 1.65	Pr 1.828 1.65	Nd 1.822 1.64	Pm — 1.63	Sm 1.802 1.62	Eu 1.983 1.85	Gd 1.801 1.61	Tb 1.783 1.59	Dy 1.775 1.59	Ho 1.767 1.58	Er 1.758 1.57	Tm 1.747 1.56	Yb 1.939 —	Lu 1.735 1.56
Th 1.798 1.65	Pa 1.606 —	U 1.385 1.42	Np 1.31 —	Pu 1.513 —	Am 1.73 —	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

同族元素的变化规律,对主族元素来说,自上而下半径增大,因为自上而下在有效核电荷增加的同时,由于电子的增多出现了新电子层,即 n 增大,故半径增大。对副族元素来说,自上而下,多数是原子半径增大,但增大不明显,这与镧系收缩现象有关。

2. 电离势

使基态气态原子失去电子变成正离子,要消耗一定的能量克服核对电子的引力,这个能量叫电离势(或电离能),常用符号 I 表示,电离势常用1mol原子来计,单位为$kJ \cdot mol^{-1}$。使一个基态的气态原子失去一个电子形成+1价气态离子时所需要的能量称为第一电离势。从+1价气态离子失去一个电子所需的能量称第二电离势。以此类推,显然 $I_1 < I_2 < I_3 \cdots$。表2-6列出了各元素第一电离势的数据。

电离势的大小,主要取决于原子核的电荷,原子半径以及原子的电子层结构。

一般说来:

(1) 如果电子层数相同(同一周期)的元素,核电荷越大,半径越小,原子核对外层电子的引力越大,因此不易失去电子,电离势也就越大。

(2) 如果电子层数不同,价电子数相同(同一族)的元素,则原子半径越大,核对电子

的引力越小，越易失去电子，电离势也就越小。

（3）电子层结构稳定性越大的原子，比同周期其他元素的原子更不易失去电子，电离势也就比相邻其他元素的大。例如各周期末尾的稀有气体的电离势最大，其部分原因就是由于其原子具有相对稳定的 8 电子结构的关系。再如同周期具有半满、全满、全空价电子层结构的元素比周围元素电离势高。

表 2-6　元素的电子亲和势和第一电离势(kJ·mol)

（第一排为电子亲和势；第二排为第一电离势）

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB			IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
H 72.9 1312.0																	He 2372.3
Li 59.8 520.3	Be <0 899.5											B 23 800.6	C 122 1086.4	N 0±20 1402.3	O 141 1314.0	F 322 1681.0	Ne 2080.7
Na 52.9 495.8	Mg <0 737.7											Al 44 577.6	Si 120 786.5	P 74 1011.8	S 200.4 999.6	Cl 348.7 1251.1	Ar 1520.5
K 48.4 418.9	Ca <0 589.8	Sc 631	Ti 658	V 650	Cr 63 652.8	Mn 717.4	Fe 759.4	Co 758	Ni 111 736.7	Cu 123 745.5	Zn 906.4	Ca 36 578.8	Ce 116 762.2	As 77 944	Se 195 940.9	Br 324.5 1139.9	Kr 1350.7
Rb 46.9 403.0	Sr 549.5	Y 616	Zr 660	Nb 664	Mo 96 685.0	Te 702	Ru 711	Rb 720	Pd 805	Ag 731.0	Cd 126 867.7	In 34 558.3	Sn 121 708.6	Sb 101 831.6	Te 190.1 869.3	I 295 1008.4	Xe 1170.4
Cs 45.5 375.7	Ba 502.9	La 538.1	Hf 654	Ta 80 761	W 50 770	Re 15 760	Os 84×10	Ir 88×10	Pt 205.3 87×10	Au 222.7 890.1	Hg 1007.0	Tl 50 589.3	Pb 100 715.5	Bi 100 103.3	Po 812	At 912	Rn 1037.0
Fr	Ra 509.4	Ac 49×10															

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
528	523	530	536	543	547	592	564	572	581	589	596.7	603.4	523.5
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
59×10	57×10	59×10	60×10	585	578	581	601	603	619	627	635	642	

周期系中各元素的第一电离势随着原子序数的依次增加呈现出周期性递变规律，如图 2-8 所示。

从图 2-8 可以看出，在同一周期中，元素的第一电离势从左到右在总的趋势上依次增大，但有些元素呈曲折变化。这是因为有全满、半满、全空较稳定的电子层结构所致。同一主族元素中，从上至下随着原子半径增大第一电离势依次减小。副族元素（d 区和 ds 区）在第五、第六周期中却出现了与主族变化趋势相反的情况，这是因为，同族副族元素从上至下原子半径增加不大（镧系收缩），因而有效核电荷增大起主要作用，故其电离势从上到下呈逐渐增大的趋向。

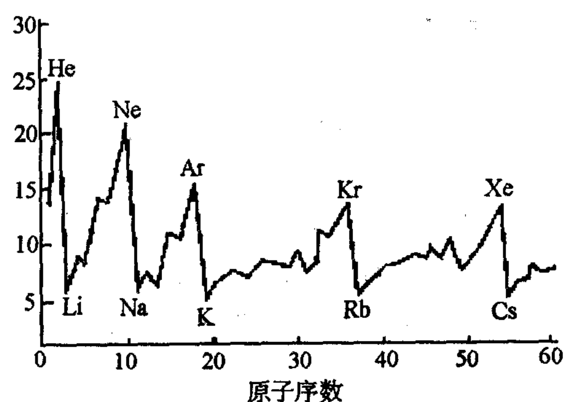


图 2-8　元素第一电离势的周期性变化

元素的电离势是元素的金属活泼性的一种衡量尺度，可以应用电离势数据来判断元素的金属性强弱。电离势越小，越易失电子，此元素的金属性越强。

3. 电子亲合势

一个基态的气态原子得到一个电子形成气态负离子所放出的能量叫元素的电子亲合势(即第一电子亲合势)，常用符号 A 表示，单位 kJ·mol。与电离势一样，有的元素也有第二甚至第三电子亲合势。表 2－6 列出了部分元素的第一电子亲合势的数据。一般，在计算化学反应的能量变化时，习惯上规定体系放出能量为负，吸收能量为正。

由表 2－6 可以看出，卤素原子的电子亲合势最大，这表明它们得到电子放出的能量最多，即最易形成负离子。其次是氧族元素，也易于形成负离子。碱土金属的数据为负值(理论计算值)，这意味着要生成负离子必须由外界提供较多的能量。事实上，迄今为止还未发现碱土金属的负离子。

影响电子亲合势的因素，类似于电离势，主要是原子半径、有效核电荷、核外电子构型等。卤素中 F 比 Cl 的电子亲合势小，可解释为：由于 F 的原子半径特别小，电子云密度大，电子间斥力大，加合一个电子后电子间的排斥增强，使放出的能量减小。而 Cl 的原子半径大些，电子排斥作用小些，故放出的能量要大些。

电子亲合势主要用来表示元素得电子难易的程度，其值越大，说明原子越易得电子，该元素的非金属性越强。所以，电子亲合势可作为衡量非金属元素活泼性的依据。但因电子亲合势数据不全，测定比较困难，准确性也较差，应用还不广泛。

4. 电负性

原子在分子中吸引成键电子的能力或本领叫做元素的电负性，常用符号 X 表示。元素电负性 X 值越大，其原子吸引电子能力越强，在所形成的分子中就得到或靠近成键电子成为负电荷的一方。相反 X 值越小，其原子吸引电子的能力越弱，在所形成的分子中就失去或远离成键电子，成为正电荷的一方。表 2－7 列出了鲍林根据化学热力学数据推算的各元素的电负性值。应当指出，电负性与电离势不同，电负性无法测量，只是一种相对的数值。从表 2－7 可见，电负性有较明显的周期性递变规律。一般地：在同一周期中从左向右递增；在同族中从上到下递减；在副族中，从上到下递增。根据元素电负性的大小可判断元素的金属性和非金属性的强弱。一般来说，电负性在 2.0 以上的元素为非金属元素(Si 除外)，电负性在 2.0 以下的元素为金属元素(贵金属除外)，但不能把电负性 2.0 作为划分金属和非金属的绝对界限。

在确定元素在化合物中的氧化态时，电负性大的元素由于吸引电子能力大，被确定为负价态，而电负性小的元素被确定为正价态，从而可以写出化合物的分子式。当别的条件都相同时，可由成键两个原子相应元素的电负性差 ΔX 来判断化合物中化学键的类型，若 $\Delta X > 1.7$ 一般为离子键；若 $\Delta X < 1.7$ 一般为极性共价键；若 $\Delta X = 0$，一般为非极性共价键。

自从 1932 年鲍林提出电负性概念以来，电负性概念现已成为化学中应用最广泛的概念之一。近年来，由于量子化学的发展，在已有的原子电负性概念的基础上，又提出了分子电负性、基团电负性和轨道电负性等新概念，电负性概念的应用和研究在发展之中。

表 2-7 元素的电负性

ⅠA																	ⅧA
H 2.1	ⅡA											ⅢA	ⅣA	ⅤA	ⅥA	ⅦA	He
Li 1.0	Be 1.2											B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	Ne
Na 0.9	Mg 1.2	ⅢB	ⅣB	ⅤB	ⅥB	ⅦB	ⅧB			ⅠB	ⅡB	Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0	Ar
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.9	Ni 1.9	Cu 1.9	Zn 1.6	Ca 1.6	Ce 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8	Kr
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.5	Te 1.9	Ru 2.2	Rb 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5	Xe
Cs 0.7	Ba 0.9	La-Lu 1.0-1.2	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.9	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2	Rn
Fr 0.7	Ra 0.9	Ac-No 1.1-1.4															

2.3 化学键与分子间的作用

前两节介绍了原子结构的基础知识和元素(原子)性质递变的一般规律,但通常所遇到的物质除稀有气体外,都不是以单原子的形式出现,而是以原子与原子相互化合所形成的分子或晶体的形式出现。分子或晶体中的原子绝不是简单地堆砌在一起,而是存在着强烈的相互作用,化学上把这种分子或晶体中原子、离子间强的相互作用力(即化学结合力)称为化学键;分子间存在着一种较弱的相互作用力,叫做分子间力或范德华引力有些分子间还存在着氢键。化学键的键型和强度是决定物质性质的关键因素;分子间的相互作用也不同程度地影响着物质的物理化学性质。

2.3.1 共价键理论

价键理论以相邻原子之间电子相互配对为基础来说明共价键的形成。价键理论认为,当两个原子形成分子时,原子之间共用一对或几对电子,这种由共用电子对形成的化学键称为共价键。为什么电子配对能形成稳定的分子? 1927 年海特勒(W. Heitler)和伦敦(F. London)用量子力学近似处理由两个氢原子所组成的体系,得到电子云分布图和能量曲线,如图 2-9 所示。

从图 2-9 可见,当两个氢原子相互靠近时,如果两个氢原子中的电子自旋方向相同,由于电子的排斥作用,两个核间电子云是稀疏的。上部分体系的能量升高,原子越靠近,体系能量越高。(见图中上部曲线),故电子不能配对成键。如果两个氢原子中的电子自旋方向相反,则这两个原子轨道(波函数)将发生重迭(也可以说是波函数的增加),于是在两个核间形成电子云的密集区。电子云密集区的形成既降低了两个氢核正电荷之间的排斥,又吸引着两个带正电荷的氢核,从而使体系的能量降低(见图中下端曲线)。当彼此接

近到一定距离（$R_0 = 74.2\text{pm}$，R_0 为核间距）后，体系能量为最低值 $436\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，此时，两个氢原子相互吸引，产生电子云的重迭，形成稳定的共价键。这就是 H_2 分子的基态。

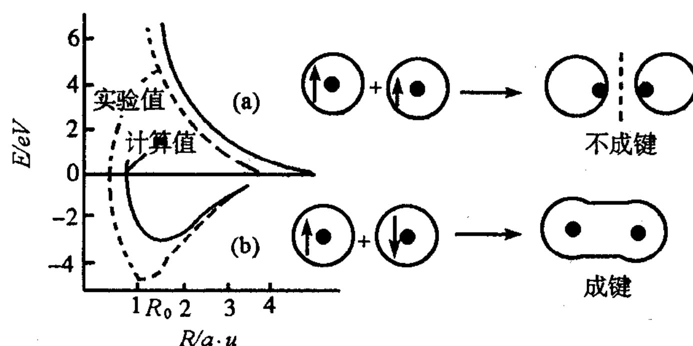


图 2-9 H_2 的能量曲线和成键时电子云分布示意图

1. 价键理论的基本论点

价键理论是将对上述 H_2 分子形成过程的研究结果推广应用于其他分子而逐步形成的，基本要点如下：

(1) 自旋反向电子配对原理。只有自旋方向相反的未成对电子相遇时，才有可能相互吸引配对成键。

(2) 原子轨道最大重迭原理。成键电子的原子轨道总是沿着电子云重迭最多的方向进行重迭，重迭愈多，两核间的电子云密度愈大，形成的共价键愈牢固。

(3) 原子轨道对称性匹配原理。为使原子轨道有效重迭，两个原子轨道的波函数 ψ 的符号必须相同，即两个原子轨道必须以波函数 ψ 的正值部分或负值部分进行正正重迭或负负重迭。

2. 共价键的特性

(1) 共价键的饱和性

由于只有自旋方向相反的未成对电子相遇时才有可能相互吸引配对成键，所以一个原子有几个未成对电子，便可和几个自旋相反的电子配对成键。一个原子所能形成的共价键的数目受到原子中未成对电子数目的限制，所以共价键具有饱和性。如 2 个原子各有 1 个未成对电子，而且自旋方向相反，可以互相配对形成共价单键。如 H—H，Cl—Cl，H—Cl；如两个原子各有 2 个或 3 个未成对电子，而且自旋方向相反，则形成共价双键或叁键（如 N≡N）。电子已经配对成键的分子不能再继续成键了。

(2) 共价键的方向性

根据原子轨道最大重迭原理，共价键的形成在可能的范围内一定按原子轨道最大重迭方向，也就是采取在电子几率密度最大的方向上成键，所以共价键具有方向性。对 s 电子，它是球面对称的，一个氢原子无论从哪个方向向另一个氢原子靠近，它们的原于轨道重迭是等同的。但对 p 电子来说，如 H_2O 分子，对氢来说 s 电子是球面对称的，没有方向；但对氧来说，氧的成键电子是 $2px$ 和 $2py$ 电子，它们的原于轨道有一定的伸展方向（互成角 90°），所以化合时，两个氢原子的 s 电子只能沿着氧原子的 x 轴和 y 轴的方向上接近成键，才能有电子云的最大重迭，形成稳定的共价键。这个例子说明了共价键具有方

向性。

3. **两种成键类型——σ 键和 π 键**

根据原子轨道最大重迭原理，两个原子为了形成稳定的共价键，必须采用相对于键轴（两核间的联线）对称的原子轨道。例如对于 s 轨道和 p 轨道来说，成键方式有两种。

(1) 原子轨道沿着键轴方向以"头碰头"的方式发生轨道重迭，参见图 2-10(a)。成键部分的轨道重迭是以圆柱形对称于键轴的，称 σ 键。例如 $H_2(s-s)$、$HCl(s-px)$、F_2 或 $Cl_2(px-px)$ 等都是这种方式成键。

(2) 原子轨道以"肩并肩"的方式发生轨道重迭而成键。成键部分的轨道重迭是以镜面反对称地垂直于键轴的，称 π 键，参见图 2-10(b)。

N_2 分子除有一个 σ 键（p_x-p_x）之外，还有两个 π 键（p_y-p_y 和 p_z-p_z），且两个 π 键互相垂直，以肩并肩的方式重迭形成二个键，参见图 2-10(c)。

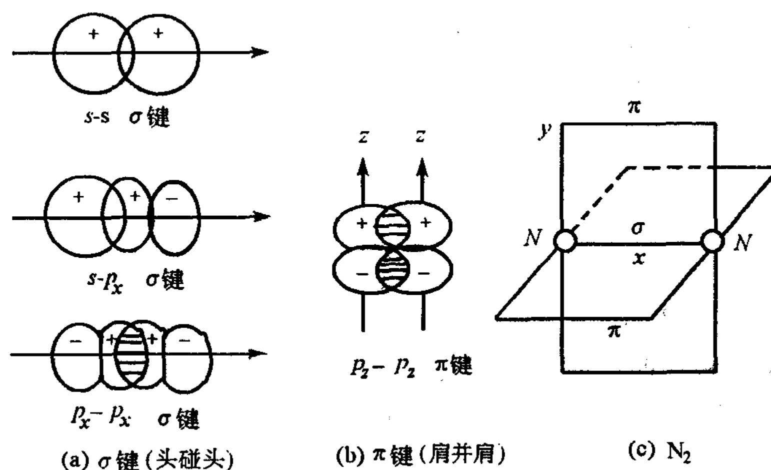


图 2-10 σ 键和 π 键及 N_2 分子的键型示意图

4. **键参数**

化学键的性质在理论上可由量子力学计算作定量的说明，也可以通过表征键的性质的某些物理量来描述。如键的极性用电负性的数值来衡量；键的强弱用键能表征；描述分子的空间结构用键长、键角等。这些表征化学键性质的物理量叫键参数。

(1) 键的极性

共价化合物中的化学键分为极性键和非极性键。在非金属单质分子中，如 H_2、Cl_2 等分子，两个原子对于共用电子的吸引力相同，这是由于原子轨道重迭使电子云分布大的区域与两个原子核间的距离相等，也就是说电子云的分布是均匀的。在 H_2、Cl_2 这类分子中的共价键称为非极性共价键。而在另一类共价化合物中，如 HCl 分子，两种原子吸引共用电子对的能力不同，因此原子轨道重迭造成的电子云分布大的区域距一个原子核（Cl）近些，而离另一个原子核（H）远些，也就是说电子云的分布是不均匀的，在氯原子一边的电子云分布大于氢原子一边的电子云分布，结果使氯原子一边显负电，而氢原子一边显正电，故像在 HCl 一类分子中的共价键称为极性共价键。

键的极性与成键元素的电负性有关。同种元素的原子所形成的键，由于电负性相等，

电负性差为零,因此没有极性,是非极性键。而不同元素原子形成的键,电负性不一样,成键电子偏向电负性大的一方,键有极性。而且一般来说,两元素电负性差越大,所形成的键的极性就越大。表2-8列出电负性差与键的极性的关系。

表2-8 电负性差与键的极性

化学键		电负性差 ΔX	键的极性及类型
H_2	H:H	0.46	非极性共价键
HI	H:I	0.46	极性共价键 ↑极性增大
HBr	H:Br	0.76	
HCl	H:Cl	0.96	
HF	H:F	1.78	
NaF	Na:F	3.05	离子键

从键的形成来看,离子键和共价键是根本不同的。然而由键的极性来看,两者之间无严格的界限,离子键可以认为是最强的极性键,非极性共价键是极性为零的键。二者可以看成是两个极端。极性共价键就是这两个极端之间的过渡状态。

(2) 键能与键长

两原子在成键时往往有能量放出(放热反应)。一般来说,放出的能量越多,这个键就越稳定。反之,要使这个键断裂,便需要供给能量。形成一个键时释放出来的能量与断裂该键时所需要的能量是相等的。键能一般是指在标准状况下(101325Pa,298.1K)拆开1mol气态双原子分子(A-B),使其成为1mol气态原子A和1mol气态原子B,即断开1mol化学键所需的能量(kJ·mol)。对于多原子分子如NH_3,N—H键的键能是三个N—H键断裂时所需要能量的平均值。键能的大小可用来衡量化学键的强弱。一般来说,键能越大,这个化学键越牢固,含有该键的分子就越稳定。表2-9列出了双键或三键的键能比单键的键能高,但不是整数倍。

表2-9 单、双、三键的键能与键长

	键数	键能($kJ\cdot mol^{-1}$)	键长(10^{-10}m)
C—C	1	344	1.54
C═C	2	615	1.34
C≡C	3	812	1.20
N—N	1	159	1.46
N═N	2	418	1.25
N≡N	3	946	1.10

键长是指分子中两个相邻原子的核间距。由于原子核总是在其平衡位置上不断振动着,所以键长是一个平均值,一般来说,键长越短的表示键越强越牢固。

(3) 键角与分子的空间构型

分子中键与键之间的夹角叫做键角。键角是反映分子空间构型的重要数据之一,分

子的空间构型(几何形状)是指分子中各原子的空间排布。多原子分子有一定的空间构型,例如 H_2O 分子中 2 个 O—H 键的夹角是 104.5°,这就决定了水分子是角形的。表 2-10列出了几种氢化物的键角。

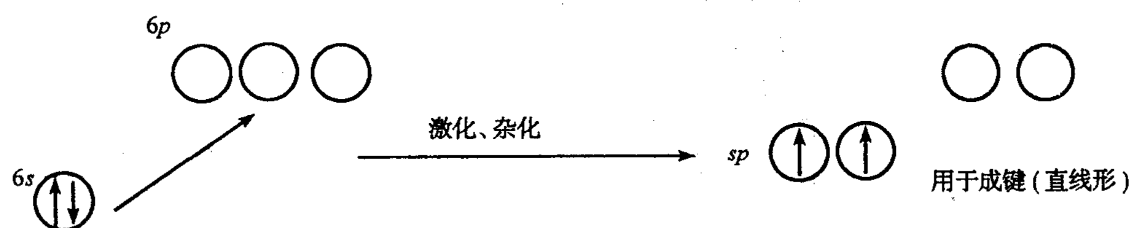
表 2-10　几种氢化物的键角

分子	键角	分子	键角	分子	键角
CH_4	109.5°	NH_3	107.3°	H_2O	104.5°
SiH_4	109.5°	PH_3	93.3°	H_2S	92.2°
GeH_4	109.5°	AsH_3	91.8°	H_2Se	91°
SnH_4	109.5°	SbH_3	91.3°	H_2Te	89.5°

2.3.2　杂化轨道理论

杂化轨道理论是在价键理论基础上发展起来的,它是解决多原子分子空间构型问题的重要理论。例如 $HgCl_2$ 分子,它为直线形分子,根据价键理论,Hg 的最外层电子构型为 $6s^2$,没有未成对电子,不能成键。但事实上,在 $HgCl_2$ 分子中却有 2 个互成直线的共价键。由于在成键过程中,6*s* 孤对电子中 1 个电子可被激发到 6*p* 轨道上去,产生 2 个未成对电子,从而形成 2 个共价键。虽然电子激发要多消耗能量,但形成两个键时所放出的能量足可补偿而有余。接着的问题是:Hg 原子上 1 个 *s* 轨道和 1 个 *p* 轨道若分别和 1 个 Cl 原子上的 3*p* 轨道重迭,将得到两个性质不同的 Hg—Cl 键,但事实上这两个键的性质完全相同,且对称地分布在 Hg 原子两边。

杂化轨道理论认为,在 $HgCl_2$ 分子中,Hg 原子参与成键的轨道已不是原来的 6*s* 和 6*p* 轨道,它们在成键过程中已经"混合"起来,重新组成 2 个新的轨道,其中每一个轨道含有 *s* 和 *p* 成分,这样的新轨道叫做 *sp* 杂化轨道,杂化过程如下:



sp 杂化轨道和原来的 *s* 轨道和 *p* 轨道的形状都不同,一头大一头小(图 2-11),成键时大的一头分别与 Cl 原子 *p* 轨道重迭,这样比杂化以前重迭得多,形成的共价键更加牢固,同时由于形成了两个相同的杂化轨道,所以两个 Hg—Cl 键具有相同的性质。

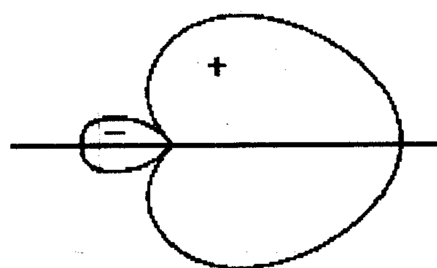


图 2-11　*sp* 杂化轨道

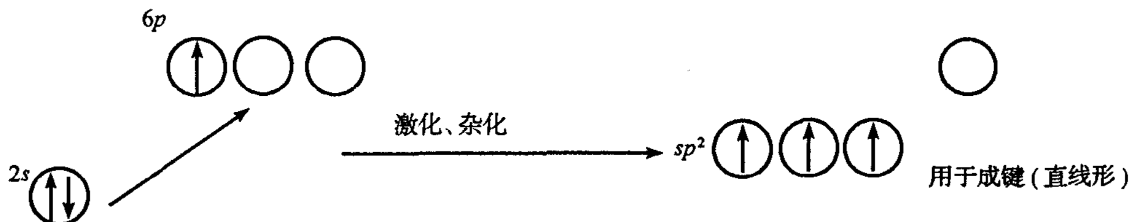
杂化轨道的基本思想是,原子轨道在成键过程中,由于受其他原子的影响,原子中能量相近的某些轨道(如 *s* 和 *p*)可以互相组成数目相同的新的原子轨道,这些新轨道以新的空间分布状

态与其他原子的原子轨道成键。这一过程称为原子轨道的杂化，杂化形成的轨道称为杂化轨道。

杂化轨道的类型很多，有 *sp* 型（sp，sp^2，sp^3 等）和 *spd* 型（sp^3d，sp^3d^2 等）及 *dsp* 型（dsp^2，dsp^3 等）等。对 *s* 区和 *p* 区的主族元素来说，由于 *ns* 和 *np* 轨道的能量较接近，常采取 *sp* 型杂化，有的也采用 *spd* 型杂化。*d* 区和 *ds* 区副族元素，由于$(n-1)d$、*ns* 及 *np* 的轨道能量较接近，常采用 *dsp* 和 *spd* 型的杂化。举例如下：

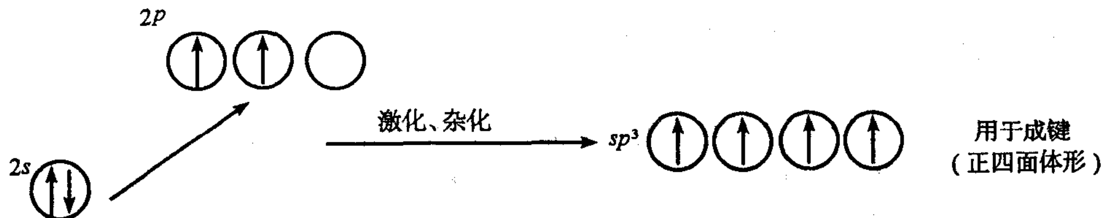
1. BF_3 分子

B 原子的价电子构型为 $2s^2p^1$，在成键过程中，有 1 个 *s* 电子激发到 $2p$ 轨道，形成三个未成对电子，同时 B 原子中的 1 个 *s* 轨道和 2 个 *p* 轨道进行杂化形成 3 个 sp^2 杂化轨道，对称地分布在 B 原子的周围，互成角 120°。3 个 sp^2 杂化轨道分别和 F 原子的 $2p$ 轨道重迭，形成平面三角形分子，杂化过程表示为：



2. CCl_4 分子

中心 C 原子的价电子构型为 $2s^22p^2$，在成键过程中有 1 个 $2s$ 电子被激发到 $2p$ 轨道，则有 4 个未成对电子；同时 C 原子中的 1 个 $2s$ 轨道和 3 个 $2p$ 轨道杂化形成 4 个 sp^3 杂化轨道，对称地分布在 C 原子周围，互成 109°28′。每个杂化轨道与 C_l 原子的 *p* 轨道重迭形成正四面体的分子。杂化过程如下：



3. NH_3 分子和 H_2O 分子

N 原子的价电子构型为 $2s^22p^3$，有 3 个未成对电子，若 3 个互相垂直的 *p* 轨道和氢原子的 $1s$ 轨道直接重迭，则氨分子中 N—H 键之间的键角应为 90°，但根据实验测定键角为 107.3°。O 原子的价电子构型为 $2s^22p^4$，有两个未成对电子，若 2 个互相垂直的 *p* 轨道和氢原子的 $1s$ 轨道直接重迭，则 H_2O 分子中 O—H 键之间的键角也应为 90°，但实验测定键角为 104.5°。

杂化轨道理论认为，NH_3 和 H_2O 分子中都形成了 sp^3 杂化轨道，所以它们的键角都接近 109°28′。不过 NH_3 分子中有 1 个 sp^3 杂化轨道被未参与成键的孤对电子占据，H_2O 分子中有 2 个 sp^3 杂化轨道被孤对电子占据。这样 4 个杂化轨道所含的成分就不一样。孤对电子就相当于一个成键电子对，但又有所不同，它更靠近 N 原子或 O 原子，占的地方比一个单键更大些，对周围其他的成键电子对就有个排挤作用，所以，使成键轨道间的夹

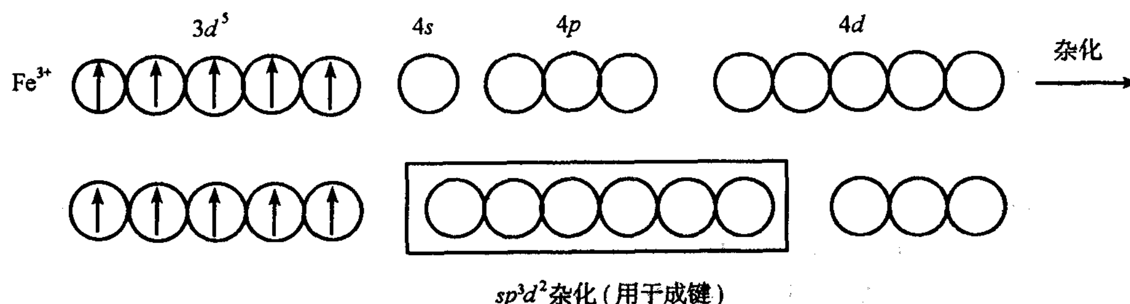
角被压缩而小于 109°28′。三个 N—H 键之间的键角为 107.3°。O 原子有 2 对孤对电子，对成键电子对斥力更大，所以两个 O—H 键间夹角更小，即键角为 104.5°。

NH_3 和 H_2O 等一类分子中，由于孤对电子的存在，使各杂化轨道所含成分不同的杂化叫不等性杂化。而前面三种（sp，sp^2，sp^3）杂化叫等性杂化。

4. $[FeF_6]^{3-}$ **配离子**

中心 Fe^{3+} 的外电子层结构如下：

当 Fe^{3+} 与六个 F^- 形成 $[FeF_6]^{3-}$ 时，Fe^{3+} 的一个 $4s$、三个 $4p$ 和二个 $4d$ 空轨道进行杂化组成 6 个 sp^3d^2 杂化轨道，容纳由六个 F^- 提供的六对孤对电子，形成六个配位键。六个 sp^3d^2 杂化轨道在空间上是对称分布的，正好指向正八面体的六个顶角。所以 $[FeF_6]^{3-}$ 是正八面体形。杂化过程如下：

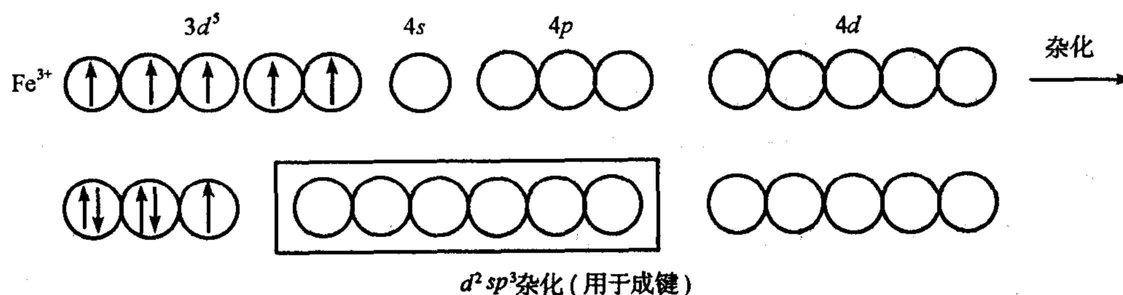


sp^3d^2 杂化（用于成键）

中心 Fe^{3+} 在形成配位键时，保持原有的电子构型不变，利用原有的空轨道杂化而形成配合物，这种配合物称为外轨型配合物。

5. $[Fe(CN)_6]^{3-}$ **配离子**

当 Fe^{3+} 与 CN^- 结合时，$3d$ 电子重新分布，原有未成对电子数减少，空出两个 $3d$ 轨道，这两个 $3d$ 轨道和一个 $4s$、三个 $4p$ 轨道进行杂化组成六个 d^2sp^3 杂化轨道，容纳由六个 CN^- 中的六个 C 原子所提供的六对孤对电子形成六个配位键。$[Fe(CN)]^{3-}$ 也是正八面体形，杂化过程如下：



d^2sp^3 杂化（用于成键）

中心 Fe^{3+} 在形成配位键时，原有的电子构型发生变化，中心原子中原有的成单电子将进行重新排布，用重排后空出来的空轨道参与杂化而形成配合物，这种配合物称为内轨

型配合物。

内轨或外轨型配合物的形成与中心原子及配位原子有关。对过渡金属离子来说，如 *ds* 区的 Ag^+、Cu^+、Zn^{2+}、Hg^{2+}等中心离子，其核外为18电子型，$(n-1)d$ 轨道已填满，即已没有可利用的内层空轨道，所以与各种配位体只能形成外轨型配合物。对 *d* 区元素，如 Cr^{3+}、Cr^{2+}、Co^{3+}、Ni^{2+}等，它们的$(n-1)d$ 轨道都未填满，遇不同的配位原子时既可能形成内轨型也可能形成外轨型。如外轨型有$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$、$[Mn(H_2O)_6]^{2+}$等，内轨型有：$[Mn(CN)_6]^{4-}$、$[Ni(CN)_4]^{2-}$等。一般来说，电负性小的配位原子（如碳），若遇高电荷的中心原子就形成内轨型，电负性大的配位原子（如氟、氧）则易形成外轨型。对电负性适中的配位原子（如氮、氯等），则看中心离子，既可形成内轨型，如$[Co(NH_3)_6]^{3+}$，也可以形成外轨型，如$[Co(NH_3)_6]^{2+}$。一般而言，中心离子电荷增多有利于形成内轨型配合物。

综上所述，杂化轨道理论的要点是：

(1) 原子在形成共价键时，为了增加成键能力，使体系处于能量最低的稳定状态，可以进行原子轨道杂化，并利用杂化轨道成键。

(2) 杂化轨道是将不同类型的原子轨道（轨道能量相近）重新组合成能量、形状和方向与原来不同的新的原子轨道。

(3) 杂化轨道的空间分布是一头大一头小，以大头成键，从而增加原子轨道的最大重迭，使形成的共价键更牢固。

(4) 同一原子在不同的分子中杂化轨道不同，因而分子的空间构型一般不同。图2-12是几种分子的空间结构图形。表2-11列出了一些杂化轨道的类型和分子的几何构型。

表2-11 一些分子的杂化轨道的几何构型

杂化类型	轨道数目	轨道夹角	几何构型	实 例
sp	2	180°	直线	$HgCl_2$ CO_2 $BeCl_2$ $Ag(NH_3)_2^+$
sp^2	3	120°	正三角形	PF_3 NO_3^- BCl_3
sp^3	4	109.5°	正四面体	CCl_4 NH_4^+ SiH_4 SO_3^{2-}
sp^3d	5	90°	三角双锥	PCl_5
sp^3d^2	6	120°	正八面体	SF_6 $K_3[Fe(CN)_6]$
sp^3d^3	7	90°	五角双锥	IF_7

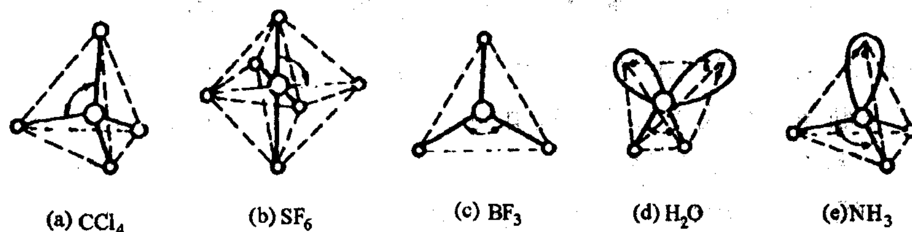


图2-12 几种分子的空间结构图形（大圈代表中心原子，小圈代表配位原子）

应当指出，基态原子不存在轨道杂化问题，只有单质和化合物在参加化学反应的过程中才会发生原子轨道的杂化。因此同一种原子在不同的化学反应中生成不同的化合物时，可以采取不同的杂化轨道类型。

杂化轨道理论成功地阐明和预测了许多化合物分子的空间结构和稳定性，促进了价键理论的发展。

2.3.3 分子轨道理论

价键理论，包括从价键理论基础上发展起来的杂化轨道理论，强调成键过程是由于分子中相邻两原子间未成对电子的相互配对，可用两点":"或短线"－"来表示，对共用电子对，这种理论比较直观和具体，容易被人接受。但价键理论有其弱点，像氧分子的结构，若按价键理论处理，应该是双键结合(:Ö = Ö:)，没有未成对电子。但事实上氧分子是顺磁性的，表明有未成对电子，这是价键理论无法解释的。为了克服价键理论所遇到的困难，分子轨道理论应运而生。

分子轨道理论是目前发展较快的一种共价键理论，其要点如下：

(1) 强调分子的整体性，原子形成分子以后，电子不再属于原子轨道，而是在分子轨道中运动。

(2) 分子轨道(分子轨道波函数)可用能量相近或相同的原子轨道(原子轨道波函数)适当组合而成。

n 个原子轨道可以组成 n 个分子轨道，并具有不同的能级。在双原子分子中，两个原子轨道可以组成两个分子轨道。一个分子轨道两核间电子云密度增大，能级比原来两个原子轨道的能级都低，叫做成键分子轨道；另一个分子轨道的两核间电子出现的几率密度小，甚至为零，其能级比原来两个原子轨道的能级都高，叫做反键分子轨道。例如氢分子中，2 个氢原子的 1s 轨道经组合后形成两个能级高低不同的分子轨道，一个为成键分子轨道，另一个为反键分子轨道。如图 2－13 所示。

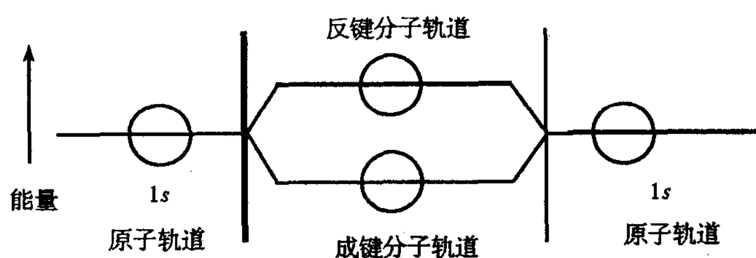


图 2－13　$n=1$ 原子轨道和分子轨道的能量关系示意图

分子轨道的数学处理较复杂，以下采用示意图形来简单表示分子轨道的形成。

1 对相同的 s 轨道组合成 1 对分子轨道的过程，如图 2－14 所示。成键分子轨道叫做 σs 分子轨道，反键分子轨道叫做 $\sigma^* s$ 分子轨道。两种分子轨道沿着键轴(通过两核的联线)方向都具有圆柱形对称性，所以都属于 σ 轨道。凡是反键分子轨道的符号都打有 * 号。

3 对 p 原子轨道组合成 3 对分子轨道的过程，如图 2－15 所示。

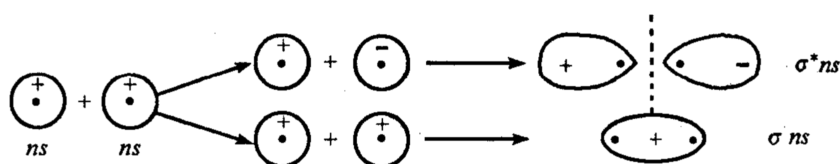


图 2－14　$s-s$ 原子轨道组合成分子轨道示意图

图 2－15 中，1 对 p 原子轨道沿键轴方向组合成 2 个分子轨道，这就是成键的 σp 分子轨道和反键 $\sigma^{*}p$ 分子轨道；剩下的 2 对 p 原子轨道（垂直于两核联线方向的 p_y 和 p_z）各组合成 2 个 π 分子轨道，即成键的 πp 分子轨道和反键的 $\pi^{*}p$ 分子轨道（图中只画出一个）。

(3) 分子轨道也和原子轨道一样，可以按能级高低排成顺序，现将 1、2 周期若干同核双原子分子中分子轨道的能级高低顺序排列为：

$$\sigma 1s<\sigma^{*}1s<\sigma 2s<\sigma^{*}2s<\pi 2p_y=\pi 2p_z<\sigma^{*}2p_x<\pi^{*}2p_y=\pi^{*}2p_z<\sigma^{*}2p_x$$

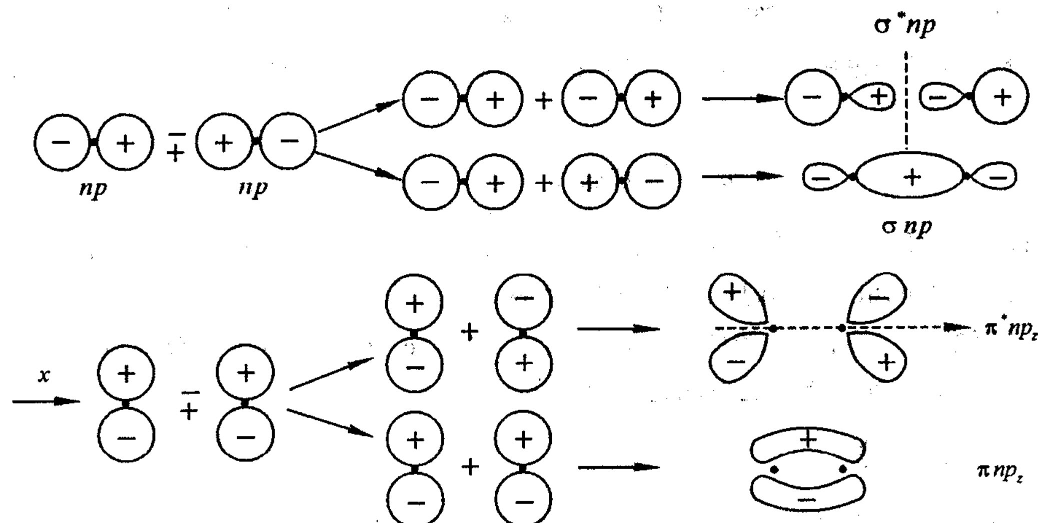


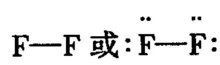
图 2－15　$p-p$ 原子轨道组合成与分子轨道示意图

但这一顺序也和原子轨道一样，不是一成不变的。N_2 以及比 N_2 轻的分子（如 C_2、B_2 等），电子按上述顺序进行分布。而在 O_2、F_2 等分子中则是 $\sigma 2p=\pi 2p$。现举例说明如下：

F_2 分子：它共有 18 个电子，按能级顺序电子分布式为：

$$F_2[KK(\sigma 2s)^2(\sigma^{*}2s)^2(\sigma 2p_x)^2(\pi 2p_y)^2(\pi 2p_z)^2(\pi^{*}2p_y)^2(\pi^{*}2p_z)^2]$$

式中：KK 表示第一电子层。这些电子因处于内层，基本上维持原子轨道的状态。其余 14 个外层电子有 6 对电子，在成键过程中能量一升一降，几乎抵消，对成键几乎没有贡献，相当于价键理论中的 6 对孤对电子。对成键有贡献的实际上只有一对电子 $(\sigma 2p_x)^2$，相当于在价键理论中形成一个 σ 键，其结构式与价键理论一样，可表示如下：



O_2 分子共有 16 个电子，其中 12 个为外层电子，电子分布式为：

$$O_2[KK(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\sigma 2p_x)^2(\pi 2p_y)^2(\pi 2p_z)^2(\pi^* 2p_y)^1(\pi^* 2p_z)^1]$$

式中，$(\pi^* 2p_y)$和$(\pi^* 2p_z)$的分子轨道的能级相同。根据洪特规则，电子分布于2个分子轨道且自旋平行，可以认为成键的$(\sigma 2p_x)^2$构成一个σ键，成键的$(\pi 2p_y)^2$和反键的$(\pi^* 2p_y)^1$以及成键的$(\pi 2p_z)^2$和反键的$(\pi^* 2p_z)^1$各构成一个三电子π键。所以与价键理论所得结论不同，O_2不是双键结构，而是包含1个σ键和2个三电子π键的叁键结构。其结构式可表示如下：

由于O_2分子中存在2个自旋平行的电子，所以O_2分子显顺磁性。

N_2分子共有14个电子，电子分布为：

$$N_2[KK(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi 2p_y)^2(\pi 2p_z)^2(\sigma 2p_x)^2]$$

其结构式与价键理论的一样，可表示如下：

N_2分子键能级比σ键的低，打开π键很困难，所以分子稳定性很大。

在分子轨道理论中，常用键级（也叫键数）表示两个原子间的键是单键、双键或叁键。键级可按下式计算：

$$键级 = \frac{1}{2}(成键电子数 - 反键电子数)$$

由此计算N_2、O_2、F_2分子的键级依次为3、2、1，与价键理论是一致的。与这三种分子键能（依次为946、402、158kJ·mol^{-1}）的大小次序也是符合的。因此键级也可以说明分子的相对稳定性。这样，如果按照分子轨道理论写出Ne_2分子的电子分布式，可以算出其键级为0，从而表明Ne_2分子是不能稳定存在的。

2.3.4 离子键

无机化合物中大量存在的是离子型化合物，如盐类、碱类和许多金属氧化物。离子是指带电的原子（称简单离子，如K^+、Na^+、Ca^{2+}、F^-、Cl^-等）或原子团（称作复杂离子，如SO_4^{2-}、ZnO_2^{2-}、AlO_2^-等）。在离子化合物中，相邻正负离子之间是靠静电引力的作用而结合在一起的，这种结合形成的化学键称为离子键，所以离子键的本质是靠静电引力。

离子键的主要特征是没有方向性和饱和性。对任何一个离子来讲，它的电子云总的看来呈球状，即核外电荷是对称地平均分布的，离子对各个方向上的吸引力是一样的，故离子键没有方向性。离子周围吸引异号离子的数目，在空间允许的条件下可以吸引多个异号离子，分布在离子周围邻近的异号离子的数目称为配位数，它的多少一般取决于正负离子体积的大小。同一离子在不同的化合物中其配位数不一定相同，所以离子键没有饱和性。离子化合物的结构和性质是由离子键的性质和离子的性质决定的。离子的基本性质是离子的电荷、离子的半径和离子的电子构型。

1. 离子电荷

由于元素原子的电离能是$I_1 < I_2 < I_3 \cdots$，故具有高电荷的简单阳离子不常见。常见的正离子电荷有+1、+2、+3，常见的负离子电荷有-1、-2、-3。值得注意的是，只有在典

型的离子化合物如 $Ca^{+2}F_2^{-1}$ 中,元素的化合价和离子的电荷数是一致的。在共价化合物 $S^{+4}O_2^{-2}$ 中并不存在 S^{4+} 和 O^{2-},此时元素的化合价并不代表离子的电荷数。

2. **离子半径**

严格地说,离子和原子一样,其半径是难以确定的,通常采用的离子半径数值是把离子晶体中的正、负离子看成相互接触的圆球。把离子型化合物中相邻两个异号离子核间的距离 d 定为两个离子半径 r 之和:

$$d = r_+ + r_-$$

离子半径在周期表中的变化趋势及其影响因素和原子半径相似。同一周期,具有相同电子层结构的正离子半径递减;同一族由上到下同价的离子半径递增。同一元素,随着离子正电荷的增加,离子半径缩小。一般来说,正离子半径小于该元素的原子半径,而负离子半径则大于其原子半径。如 S^{4+}(37pm),S(103pm)、S^{2-}(184pm)。有关离子半径的数据可查阅有关的化学手册。

3. **离子的电子构型**

离子的电子构型一般是指离子的最外层的电子分布。简单的阴离子都具有稀有气体的稳定电子层结构。如 $H^-(1s^2)$、$Cl^-(3s^23p^6)$、$O^{2-}(2s^22p^6)$等。对简单阳离子来说,除 H^+ 离子可称为质子型外,一般有以下五种类型。

(1) 2 电子型:如 Li^+、Be^{2+} 等离子的最外层为 2 个电子。

(2) 8 电子型:如 Na^+、Mg^{2+} 等,最外层为 8 个电子。

(3) 9~17 电子型:如 Ti^{2+}、V^{3+}、Cr^{3+}、Mn^{2+}、Fe^{2+} 等大多数 d 区元素的低价阳离子,其最外层为 9~17 个电子。

(4) 18 电子型:如 Zn^{2+}、Ag^+、Ga^{3+}、Ge^{4+} 等 ds 区和少数 p 区元素,其最外层为 18 个电子。

(5) 18+2 电子型:如 Sn^{2+},Pb^{2+} 等大多数长周期中的ⅢA 和ⅣA 族元素。

离子半径、离子电荷和离子的电子构型对离子及其化合物的性质,如离子的极化力和变形性以及化学反应性质等,都是重要的影响因素。

2.3.5 离子的极化理论

对孤立的简单离子来说,离子的电荷分布基本上是球形对称的,离子本身正负电荷重心重合于核心[图 2-16(a)]。但如果设想把一个离子放在外电场中,离子中的原子核就会受到正电场的排斥和负电场的吸引;而离子核外电子云则受到正电场的吸引和负电场的排斥,其结果就是离子会发生变形而产生偶极[图 2-16(b)],这种现象称为离子的极化。事实上,在离子型化合物中,相邻的阴离子和阳离子相互之间都可视为外电场,一方面阴离子在阳离子的电场下产生极化变形,另一方面阳离子又在阴离子的电场下产生极化变形,它们之间存在着相互的极化作用[图 2-16(c)]。

离子对其异号离子施加极化作用使之变形的能力叫做离子的极化力;离子受到异号离子的极化作用而发生变形的性质叫做离子的变形性。显然,各种离子的极化力和变形性是不同的,离子的极化力和变形性主要取决于离子的基本性质。离子半径愈小,电荷愈多,产生的电场愈强,离子的极化力愈大;相反,离子半径愈大,正电荷愈少或负电荷愈多,

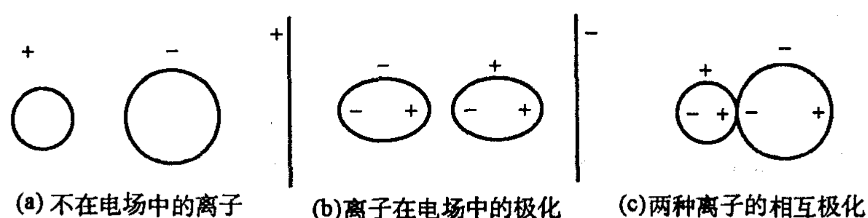


图 2-16 离子的极化作用

离子的变形性愈大。离子的极化力和变形性在离子半径相近、电荷相同时，从离子核外电子构型看，一般都是：8 电子型离子较弱，9～17 电子型离子较强，18 或 18+2 电子型离子最强。

根据上述规律，当正、负离子互相发生极化作用时，主要是正离子的极化力引起负离子的变形，特别是负离子半径大时，其变形所产生的影响更为显著。当然，对于一些极化力和变形性都强的离子，如 Ag^+、Hg^{2+}、Pb^{2+} 等的化合物，必须考虑到离子的相互极化作用和变形性。离子型化合物中离子间的极化使离子变形，其结果使电子云彼此重迭，核间距离缩短；化学键的离子性成分减少、共价键成分增加而产生键型的变异，从而导致化学性质的改变。现以卤化银为例来说明这些问题。Ag^+ 是 18 电子构型，极化力和变形性都很强。F^-、Cl^-、Br^-、I^- 离子半径依次增大，因此 Ag^+ 与它们之间的相互极化作用也依次增大，即电子云重迭程度增加，致使由离子键 AgF（F^- 离子半径很小不易发生变形）经过过渡性键型（AgCl 和 AgBr）转变为共价键型（AgI）。随着键型的转变，某些化学性质有所不同，AgF 在水中的溶解度大，热分解温度高，反映了离子键型的性质。AgCl、AgBr、AgI 的溶解度小，热稳定性低，则反映了共价键型的性质，颜色的加深也反映了共价键成分的依次增加（见表 2-12）。

表 2-12 卤化银的键型和性质

卤　化　银	AgF	AgCl	AgBr	AgI
Ag^+ 离子半径(pm)	126	126	126	126
卤离子半径(pm)	136	181	196	216
理论核间距值	262	307	322	342
实测核间距值	246	277	288	299
化学键键型	离子键	过渡型	过渡型	共价键
颜　　色	白色	白色	浅黄色	黄色
溶解度($mol \cdot L^{-1}$)	14	$10^{-4.86}$	$10^{-6.49}$	$10^{-8.17}$
热分解温度	很高	较高	700℃	552℃

离子极化在各方面影响着化合物的性质，它是离子键理论的重要补充。但离子极化的理论还很不完善，尚需继续进行研究。

2.3.6 金属键

非金属元素的原子都有足够多的价电子，以共用电子对互相结合形成共价键（如 Cl_2

等）。而金属元素外层电子比较少，价电子与核的联系比较松弛，容易失去电子而形成金属阳离子，而金属阳离子又随时可结合电子而成为金属原子，金属中的这种变化是极其频繁的，而且是瞬间的。金属原子上脱离下来的电子可以在整个金属晶体中自由地运动，故称为自由电子（如图 2-17），这些自由电子为许多原子或离子所共有，这些共用电子起着把许多原子或离子“粘合”在一起的作用，形成了所谓的金属键，这种键可以认为是改性的共价键。一般的共价键是二电子二中心键，而金属是由多个原子共用一些能够流动的自由电子所组成，可看做少电子多中心键。这也是把金属键称为改性共价键的原因。这种理论称为金属键的改性共价键理论。随着量子力学的发展，又建立了金属键的能带理论。

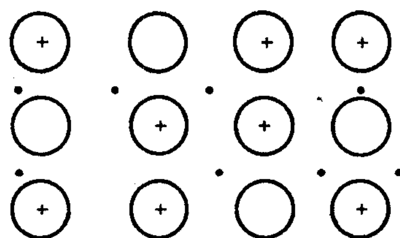


图 2-17 金属晶体

2.3.7 分子间力与氢键

前面我们讨论了相邻原子或离子间的结合力——化学键，化学键是决定分子化学性质的主要因素，但单从化学键的性质还不能说明物质全部性质及其所处的状态。例如，在温度足够低时许多气体能凝聚为液体，甚至凝固为固体，这一过程说明在分子与分子之间还存在着一种相互吸引作用。荷兰物理学家范德华在 1873 年就注意到这种作用力的存在，并进行了卓有成效的研究，所以人们把分子之间的力叫做范德华力。这种作用力大小约几个 $kJ \cdot mol^{-1}$，比化学键力小一、二个数量级。这种微弱的作用力对物质的熔点、沸点、稳定性都有相当大的影响。

1. 分子的极性和变形性

(1) 分子的极性

在共价型分子中，化学键有极性键和非极性键之分。若成键原子的电负性不同，形成共价键时，共用电子对偏向电负性大的原子产生偶极，这类键即为极性共价键；反之，若共用电子对不偏离，不产生偶极，形成的共价键为非极性共价键。总之，共价键的极性取决于成键原子间的电负性相差大小。

键有极性与非极性之分，共价分子也有极性分子和非极性分子之分。对于任何一种分子均有正电荷部分（原子核）和负电荷部分（电子）。设想正负电荷各集中于一点，这样在分子中可取一个正电荷的重心和一个负电荷的重心。当正负电荷重心重合时，整个分子不显极性，称为非极性分子；反之，正负电荷重心不重合时，分子会显出极性，这类分子称为极性分子。

一些同核双原子分子如 H_2、O_2 等，由于它们的化学键不显极性，正负电荷重心重合，整个分子也不显极性，是非极性分子。而异核双原子分子如 HCl 中，Cl 原子电负性大于 H 原子，所以成键电子云偏向于 Cl 原子，使分子的负电荷中心比正电荷中心更偏向于 Cl 原子，所以 HCl 是极性分子。有极性键的双原子分子一定是极性分子。

对于多原子分子来说，分子是否有极性，不能单从键的极性来判断，要视分子的组成和分子的空间几何构型而定。

例如在 CO_2(O═C═O)分子中，虽然 C═O 键为极性键，但由于两个 C═O 键处在一直线上，两个 C═O 键的极性互相抵消，整个 CO_2 分子中正、负电荷中心重合，所以 CO_2 分子是非极性分子。

但是在 H_2O 分子中，O—H 健为极性键，H_2O 分子不是直线型分子，两个 O—H 键间的夹角为 104°45′，两个 O—H 键的极性没有互相抵消，H_2O 分子中正负电荷中心不重合。因此，水分子是极性分子。

总之，共价键是否有极性，取决于相邻原子间共用电子对是否有偏移；而分子是否有极性，取决于整个分子正负电荷中心是否重合。

分子极性的大小常用分子的偶极矩这个物理量来衡量。偶极矩 μ 定义为极性分子中电荷中心(正电荷中心或负电荷中心)上的电荷量 q 与正、负电荷中心距离 l 的乘积：

$$\mu = q \cdot l$$

式中，l 称偶极长度。

分子偶极矩的具体数值可通过实验测出，它的单位是库·米(C·m)。表 2－13 为一些物质分子的偶极矩数值。

表 2－13　一些分子的偶极矩

物质	$\mu/10^{-30}$C·m	物质	$\mu/10^{-30}$C·m	物质	$\mu/10^{-30}$C·m	物质	$\mu/10^{-30}$C·m
H_2	0	CH_4	0	HI	1.27	H_2O	6.23
N_2	0	CCl_4	0	HBr	2.63	H_2S	3.67
CO_2	0	CO	0.33	HCl	3.61	NH_3	4.33
CS_2	0	NO	0.53	HF	6.40	SO_2	5.33

偶极矩等于零的分子即为非级性分子，偶极矩不等于零的分子为极性分子。偶极矩越大分子的极性越强，因而可以根据偶极矩数值的大小比较分子极性的相对强弱。同时偶极矩也可以作为了解有关分子结构的参考资料，即可由偶极矩数值推测和验证分子的构型。例如测得 CO_2 分子的 $\mu = 0$，由此可推得 CO_2 分子空间构型为直线型。而测得 NH_3 分子的 $\mu > 0$，说明 NH_3 的空间构型不可能是平面三角形，必定是三角锥形。

(2) 分子的变形性

当分子处于外电场之中时，由于外电场的作用，会使分子中的电子和原子核产生相对位移，使分子发生变形，分子中原有的正负电荷重心的位置发生改变，分子的极性也会随之改变。这种过程称为分子的极化。

当非极性分子置于电场之中，则非极性分子在电场的作用下使原来重合的正、负电荷中心彼此分离，分子出现了偶极。这个偶极称为诱导偶极。这种产生诱导偶极的过程也称为分子的变形极化。分子中因电子云与核发生相对位移而使分子外形发生变化的性质，就称为分子的变形性。电场越强，分子的变形越显著。当外电场消失时，诱导产生的偶极也随之消失。见图 2－18。

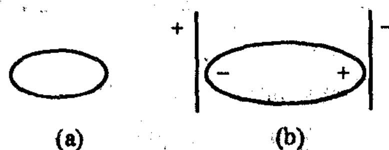


图 2－18　非极性分子在电场中的变形极化

极性分子本身就存在着偶极，这种偶极叫做固有偶极或永久偶极，在气态及液态时，如果没有外电场的作用，一般都做无规则运动，但置于电场之中时，则可发生定向变化，使正负电荷中心之间距离增大，也会发生变形，产生诱导偶极，如图 2－19 所示。

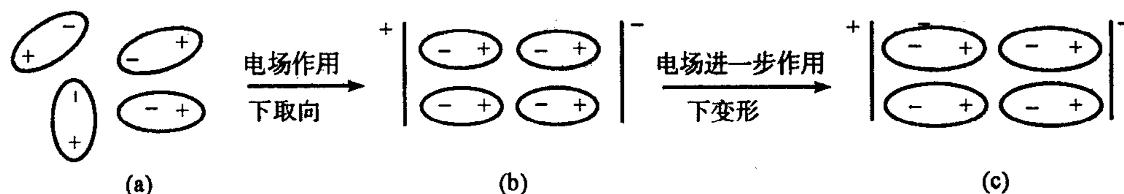


图 2－19 极性分子在电场中的极化

分子被极化的程度可用分子极化率表示，极化率越大，则表示该分子的变形性越大，分子的的变形性与分子的大小有关，分子越大，包含的电子越多，某些电子被吸引得较松，分子变形性也越大。表 2－14 列出一些分子的极化率。

表 2－14 一些分子的极化率

分子	$\alpha/10^{-30}m^3$	分子	$\alpha/10^{-30}m^3$	分子	$\alpha/10^{-30}m^3$	分子	$\alpha/10^{-30}m^3$
He	0.203	H_2	0.81	HCl	2.56	CO	1.93
Ne	0392	O_2	1.55	HBr	3.49	CO_2	2.59
Ar	1.63	N_2	1.72	HI	5.20	NH_3	2.34
Kr	2.46	Cl_2	4.50	H_2O	1.59	CH_4	2.60
Xe	4.01	Br_2	6.43	H_2S	3.64	C_2H_6	4.50

2．分子的作用力

任何分子都有变形的可能，所以说，分子的极性和变形性是当分子互相靠近时分子间产生吸引作用的根本原因。根据分子种类不同，分子间力可有三种类型。

(1) 色散力

当两个非极性分子相互靠近时，由于每个分子内电子和原子核的不断运动，会出现电子和原子核瞬间相对位移引起分子中正负电荷重心分开，产生瞬时偶极。而当分子间距只有几百 pm 时，相邻分子会在瞬时产生异极相邻的状态，分子间会产生吸引力，这种吸引力是瞬时偶极作用的结果。由于从量子力学导出的这种力的理论公式与光色散公式相似，因此把这种力叫做色散力。虽然瞬时偶极在瞬时出现，但因分子处于不断运动之中，因而色散力也是一直存在的，如图 2－20 所示。

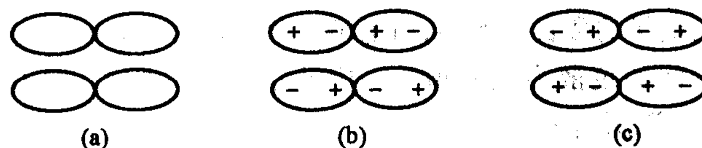


图 2－20 非极性分子相互作用示意图

分子间色散力的大小与分子的极化率有关，极化率愈大的分子之间色散力愈大。必须指出色散力是存在于一切分子之间的。

(2) 诱导力

当极性分子与非极性分子相互靠近时也存在色散力。同时，由于极性分子本身的固有偶极，会使非极性分子被诱导而产生诱导偶极。极性分子的固有偶极与非极性分子的诱导偶极相互作用，便产生了诱导力。诱导力使非极性分子产生了极性，也使极性分子的极性增强。因而诱导力不仅与极性分子的偶极矩有关，而且也与非极性分子本身的极化率有关。如图 2-21 所示。

图 2-21　极性分子与非极性分子相互作用

(3) 取向力

当两个极性分子相靠近时，分子间不仅存在色散力和诱导力，而且由于极性分子本身的固有偶极作用，会使它们产生同极相斥、异极相吸的作用，使极性分子在空间转向成异极相邻的状态，并产生相互作用力，这种经分子在空间取向形成的作用力称为取向力。它只存在于极性分子之间。它的大小取决于极性分子本身固有偶极的大小和分子间距。

极性分子之间的作用力实际上由三部分组成，即取向力、色散力和诱导力。一般分子间色散力往往是主要的，只有偶极矩很大的分子，取向力才显得重要，见表 2-15。

表 2-15　一些物质的分子间力/kj·mol^{-1}

分　子	取向力	诱导力	色散力	总　和
H_2	0	0	0.17	0.17
Ar	0.000	0.000	8.49	8.49
CO	0.003	0.0084	8.74	8.75
HI	0.59	0.31	60.54	61.44
HBr	1.09	0.71	28.45	30.25
HCl	3.30	1.10	16.82	21.12
NH_3	13.30	1.55	14.73	29.58
H_2O	36.36	1.92	9.00	47.28

用分子间力的概念，可以说明稀有气体和卤化氢（氟化氢除外）等的熔点和沸点随元素的原子序数的增加而升高的原因。

由于稀有气体的分子是单原子的非极性分子，它们之间只存在色散力。随着物质的分子量增大，分子内电子的数目也增多，由电子和原子核的不断运动所产生的瞬时偶极的极性也就增大，分子间的色散力也就增强。因此在稀有气体中，熔点和沸点按 He，Ne，Ar，Kr，Xe，Rn 的顺序逐渐增高。

卤化氢是极性分子，由于卤化氢分子的固有极性是按 HCl—HBr—HI 的顺序减小。因此卤化氢分子间的取向力也随之减小。因色散力和诱导力与分子的变形性有关，而卤化氢分子的变形是按 HCl—HBr—HI 的顺序增加的。虽然它们分子间的诱导力是按 HCl—HBr—HI 的顺序减弱，但色散力是按 HCl—HBr—HI 的顺序递增较大，而色散力又

是分子间最主要的一种作用力。因此卤化氢分子间力的总和是按 HCl—HBr—HI 的顺序增大的,所以其熔、沸点是按 HCl—HBr—HI 的顺序升高。

分子间力还可以说明物质的相互溶解情况。如 NH_3 和 H_2O 都是极性分子,存在着强的取向力,所以可以互溶。而 CCl_4 是非极性分子,CCl_4 分子间的引力及 H_2O 分子本身间的引力均大于 CCl_4 与 H_2O 分子间的引力,所以 CCl_4 不溶于水。而 I_2 是非极性分子,I_2 与 CCl_4 分子间的色散力较大,因此 I_2 易溶于 CCl_4。

3. 氢键

经前面讨论已经了解到卤素氢化物的溶沸点随着分子量的增大而升高,但氟化氢例外。可看实验事实:

	HF	HCl	HBr	HI
沸点/K	293	188	206	237

HF 有特别高的沸点,是由于在 HF 分子中除了一般的分子间力外,还存在一种特殊的作用力能使简单的 HF 分子形成缔合分子。HF 分子缔合的主要原因是分子间形成了氢键。

(1) 氢键的形成

氟化氢分子中氟的电负性(4.0)比氢的电负性(2.1)大得多,因此在氟化氢分子中 H—F 键的共用电子对强烈偏向于氟原子一边,使氢原子带了部分的正电荷,氟原子带了部分的负电荷。同时由于氢原子核外只有一个电子,其电子云偏移氟原子的结果,使它几乎成为裸露的质子。这个半径很小、又带正电性的氢原子与另一个氟化氢分子中含有孤对电子并带部分负电荷的氟原子充分靠近产生吸引力,这种吸引作用称为氢键。如图 2-22所示。

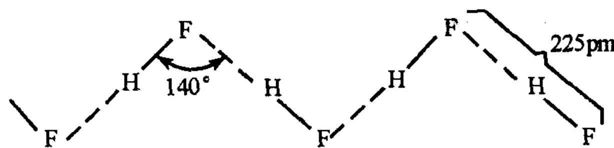


图 2-22 HF 分子间的氢键

氢键通常可用 X—H…Y 表示,X 和 Y 代表 F、O、N 等电负性大且半径较小的原子。X 和 Y 可以是两种相同的元素,也可以是不同种的元素。

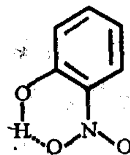


图 2-23 邻硝基苯酚分子内氢键

氢键的键能是指每拆开 1mol H…Y 键所需要的能量比共价键键能小得多。如 H_2O 分子中的 O—H 键的键能为 $463kJ\cdot mol^{-1}$,而 O—H…O 中的氢键键能只有 $18.8\ kJ\cdot mol^{-1}$,所以氢键可归入分子间力的范畴。氢键的键长一般是指 X—H…Y 中由 X 原子中心到 Y 原子中心的距离。表 2-16 列出一些常见氢键的键能和键长。

除了分子间氢键外,某些化合物的分子还可形成分子内氢键,它们多是一些有机化合物(例如邻硝基苯酚)。一般要求氢原子与邻近基团电负性大的元素相隔 4~5 个化学键,这样在形成氢键后便于形成五元环或六元环的稳定形式。如图 2-23 所示。

表 2-16 氢键的键能和键长

氢键	键能/3kJ·mol^{-1}	键长/pm	化合物
F—H……F	28.0	255	$(HF)_n$
O—H……O	18.8	276	冰
N—H……F	20.9	266	NH_4F
N—H……O		286	CH_3CONH_2
N—H……N	5.4	358	NH_3

(2) 氢键的特点

① 氢键具有方向性。形成的氢键一般是与原来氢的共价键成一直线，即两个电负性大的元素在氢的两侧，相距最远、斥力最小而稳定。

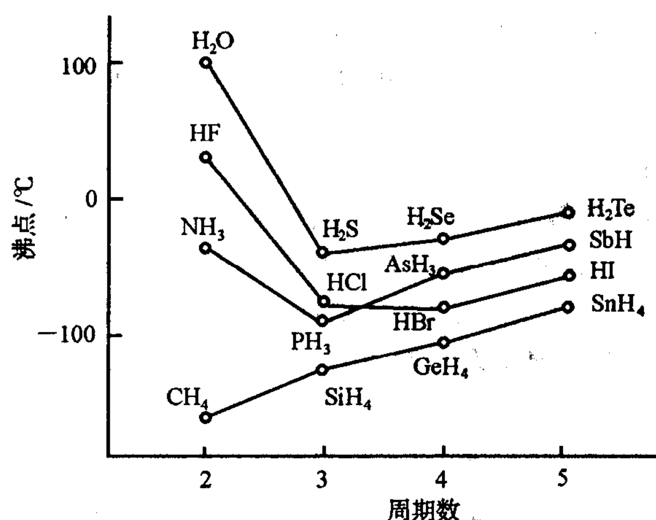


图 2-24 ⅣA-ⅦA 氢化物沸点递变情况

② 氢键具有饱和性。已经形成氢键的氢原子，一般因氢原子小而不可能再形成第二个氢键。

③ 氢键强弱与元素电负性有关。电负性大的元素有利于形成强的氢键，体积大的元素不利于形成氢键。氢键强弱顺序如下：

F—H……F > O—H……O > N—H……N > O—H……Cl

(3) 氢键形成对物质性质的影响

当分子间形成氢键时，增加了分子间的作用力，使分子缔合起来，所以化合物的沸点和熔点都显著升高。见图 2-24。

与 N、O、F 同周期的 C 原子电负性较小，一般，不易形成氢键，所以 CH_4 的沸点没出现反常，NH_3、H_2O、HF 的沸点与同族氢化物的沸点都特别高。

氢键还影响物质的溶解度及液体的密度。一般分子间氢键的形成可使沸点升高、溶解度增大、液体的密度增大。

2.3.8 晶体的内部结构

物质通常呈气、液、固三种聚集状态。固体又分为晶体和非晶体。晶体的性质取决于其内部结构。研究晶体内部结构对于了解工程材料的性能及合理使用材料有重要的意义。

晶体具有一定的几何形状,构成晶体的质点在空间的固定点上作有规则的排列,这些质点的排列就构成了各种类型的空间晶格(简称晶格)。非晶体则恰恰相反,没有一定的外形,质点的排列也没有规则。

晶体可分为四大类:离子晶体、金属晶体、原子晶体和分子晶体。

属于离子晶体的物质通常是活泼金属的盐类和氧化物,例如红外光谱棱镜中的溴化钾晶体、耐火材料中的氧化镁晶体等。在离子晶体的晶格质点上交替排列着正离子和负离子,在正、负离子间有离子键作用着,故有较高的熔点、沸点和硬度。

金属晶体的晶格质点上排列着原子和正离子,在原子、离子间有金属键作用着。金属晶体的熔点高低不一。如钨可达3380℃,铯和镓的熔点不到30℃。硬度也大小不一。大的如铬,硬度似刚玉,小的如钠、钾,可用刀子切开。

原子晶体的晶格质点上排列着原子,在原子晶体中没有独立存在的原子或分子,原子之间以共价键联系着,共价键比较牢固,因此原子晶体有很大的硬度和很高的熔点,如金刚石的熔点高达3570℃。

分子晶体的晶格质点上排列着分子,在分子之间以分子间力作用,在某些分子晶体中还存在着氢键。由于分子间力弱,因此分子晶体的硬度小,熔点、沸点低,如二氧化碳晶体在-79℃时即升华。

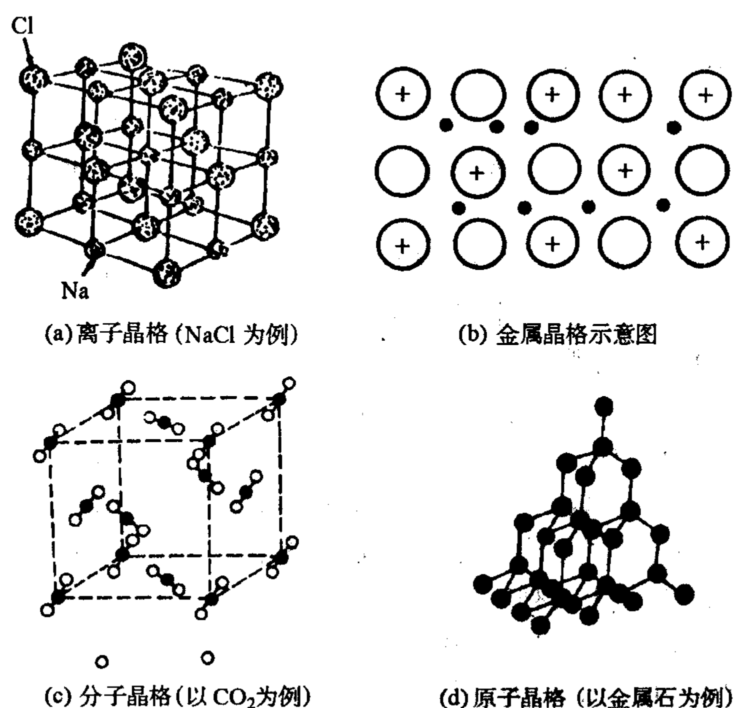
现将各类晶体的晶格结构及其特性列入表2-17,各种晶格图见图2-25。

表2-17 各类晶格的固体的特性

晶格类型	结构质点	质点间连结	晶体特性	实例
原子晶格	原子	共价键	硬度大,熔点很高,多数溶剂中不溶,导电性差	金刚石,SiC
离子晶格	正离子 负离子	离子键	硬而脆,熔沸点高,大多溶于极性溶剂中,熔融态及其水溶液能导电	NaCl,CaF_2,BaO
分子晶格	分子	分子间力,氢键	硬度小,熔沸点低	NH_3,CO_2,O_2
金属晶格	中性原子 阳离子 自由电子	金属键	硬度不一,有可塑性及金属光泽,不溶于多数溶剂,熔沸点不定	Na,Au,W

2.3.9 晶格缺陷在印刷制版中的应用

晶体总不是完美无缺的,而有各种类型的缺陷。在印刷制版过程中,照相制版和电子

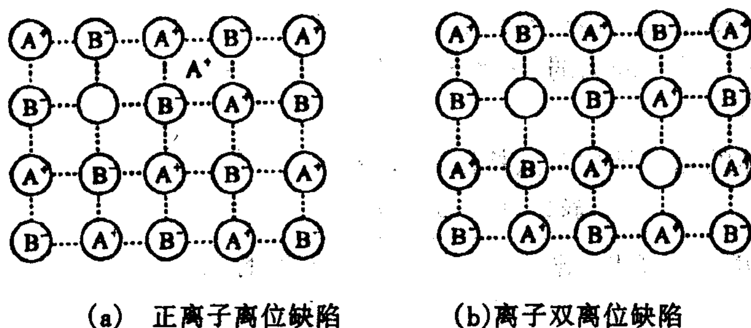


(a) 离子晶格（NaCl 为例）　(b) 金属晶格示意图

(c) 分子晶格（以 CO_2 为例）　(d) 原子晶格（以金属石为例）

图 2－25　各种晶格类型

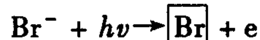
制版工艺主要采用银盐感光材料，就是利用卤化银晶体缺陷来实现的。



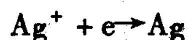
(a)　正离子离位缺陷　(b) 离子双离位缺陷

图 2－26　卤化银晶体缺陷

在卤化银晶体中，一种缺陷是正离子位置有空缺，而有的正离子处于空隙位置[图 2－26(a)]；另一种缺陷是正、负离子的位置都有空缺[图 2－26(b)]。这些缺陷会造成卤化银晶体局部电荷不平衡，形成了晶体内部的薄弱环节，这些薄弱环节的卤化银颗粒对光敏感，称为感光中心。在光作用下，感光中心的 AgBr 会发生如下反应：



$$Br^- + h\nu \rightarrow \boxed{Br} + e$$



$$Ag^+ + e \rightarrow Ag$$

一个 Br^- 吸收一个光量子 $h\nu$ 后，释放出一个电子 e，释放出的电子与空隙中的 Ag^+ 结合成 Ag 原子。随着银原子的聚积而形成肉眼看不到的潜影，经显影加工形成影像。理想的卤化银晶体对光是不敏感的。

习 题

1. 简要说明四个量子数的物理意义。

2. 根据鲍利不相容原理，当主量子数为4时，有多少个原子轨道？最多能容纳多少电子？

3. 下列各组量子数有否不合理的？为什么？

(1) $n=3, l=2, m=2$

(2) $n=2, l=2, m=-1$

(3) $n=2, l=0, m=-1$

(4) $n=2, l=3, m=+2$

(5) $n=3, l=0, m=0$

(6) $n=3, l=1, m=+1$

4. 氮原子的电子排布式为 $1s^22s^22p^3$，写出各个电子的4个量子数。

5. 什么叫电子的屏蔽效应？

6. 写出原子序数分别为22,14,25的电子排布式，它们各有几个未成对电子？

7. 填充下表：

原子序数	电子排布式	价电子构型	第几周期	第几族	什么区
19					
49					
42					
80					
10					

8. 24号元素的原子中有几个电子？有几个主能层？核外电子排布如何？有几个价电子？有几个未成对电子？它属第几周期第几族？

9. 周期表中各元素的金属性和非金属性是如何递变的？

10. 什么叫电离势、电子亲和势、电负性？

11. 满足下列条件之一的是什么元素？

(1) 某元素的正二价阳离子与氩元素的电子构型相同。

(2) 某元素正二价阳离子的 $3d$ 轨道完全充满电子。

(3) 某元素正三价阳离子与氟元素的负一价阴离子的电子构型相同。

12. 试问：

(1) 核外电子构型为：$3d$ 全充满、$4s$ 半充满的元素是什么元素？

(2) 核外围有 $n=4$ 和 $l=0$ 的两个电子，$n=3$ 和 $l=2$ 的6个电子的元素是什么元素？

13. 由原子结构理论预测：

(1) 第七周期将包括有多少元素？

(2) 第114号元素属哪一周期，哪一族？

14. 以第二、三周期为例，说明原子半径呈现周期性变化的依据与第一电离势呈现周期性变化的依据。

15. 离子键和共价键有什么不同？离子化合物和共价化合物在性质上有什么不同？

16. 指出下列物质中，哪些是离子化合物？哪些是共价化合物？哪些是极性分子？哪些是非极性分子？

KBr　　HI　　$CsCl$　　CCl_4　　SO_2

17. 根据电负性数据指出：下列各组化合物中哪个化合物键的极性最小？哪个化合物键的极性最大？

(1) $NaCl$　　$MgCl_2$　　$AlCl_3$　　$SiCl_4$　　PCl_5

(2) HF　　HCl　　HBr　　HI

(3) LiF　　NaF　　KF　　RbF　　CsF

18. 试用杂化轨道理论说明 BF_3 是平面三角形，而 NF_3 却是三角锥形。

19. 指出下列化合物中的中心原子可能采取的杂化类型。并预测其分子的几何构型：

BeH_2　　SiH_4　　PH_3　　SF_6

20. 下列化合物的分子之间有无氢键存在？为什么

C_2H_6　　NH_3　　C_2H_5OH　　H_3BO_3　　CH_4

21. 乙醇（C_2H_5OH）和二甲醚（CH_3OCH_3）成分相同，但前者的沸点为 78℃，而后者为 -24℃，为什么？

22. 说明 HO—⟨苯环⟩—CHO 和 ⟨苯环（邻位 OH）⟩—CHO 两种化合物熔、沸点的高低及其原因。

23. 下列分子中哪些是极性的？哪些是非极性的？为什么？

CH_4　　$CHCl_3$　　CO_2　　BCl_3　　H_2S　　HCl

24. 根据电负性差值判断下列化合物中化学键的极性大小。

ZnO 与 ZnS　HCl 与 HI　NH_3 与 NF_3

AsH_3 与 NH_3　H_2O 与 OF_2　H_2S 与 H_2Se

25. 说明离子极化作用对键型转化的影响。

26. 按化学键的极性大小排列下列物质：

NaF　　HCl　　F_2　　HI　　HF

27. 按离子极化作用大小排列下列物质：

$MgCl_2$　　$NaCl$　　$AlCl_3$　　$SiCl_4$

28. 按分子轨道理论分别写出 B_2 和 Li_2 这两种气态分子的电子排布式和结构式。

29. 为什么氖不能形成双原子分子 Ne_2？试分别用价键理论和分子轨道理论解释。

30. 下列说法正确与否？为什么？

(1) 因为 p 轨道是“8”字形的，所以 p 电子是“8”字形。

(2) 主量子数为 1 时，有两个方向相反的轨道。

(3) 主量子数为 2 时，有 $2s$ 和 $2p$ 四个轨道。或者说它有 $2s$、$2p$、$2d$、$2f$ 四个轨道。

(4) 因为氢原子中只有一个电子，故它只有一个轨道。

(5) 电子云是因为电子的运动速度很快所分散形成的。

31. $n=4$ 的电子层中，有几个亚层和几个轨道？可以容纳多少电子？

32. 已知 A,B,C,D 四种元素在第四周期，其原子序数依次增大，各自的价电子数分别为 1,2,2,7。A 和 B 的次外层电子数为 8，C 和 D 的次外层电子数为 18。试写出它们的元素符号和名称及所在族数。

第3章 化学反应的一般原理

化学反应发生时有物质的变化，即有多少反应物可以转化为生成物，同时还伴随能量的变化，例如，碳在空气中燃烧生成二氧化碳并放出热能，电池反应可产生电能。因此，研究化学反应不仅要考虑它的反应物和产物，同时还要考虑它伴随的能量变化。

3.1 化学反应中的质量关系

3.1.1 物质的量与摩尔质量

物质的量 n 的单位为摩尔(mol)。摩尔是一系统的物质的量，该系统中所包含的基本单元数与0.012kg碳－12的原子数目相等。如果系统中物质 B 的基本单元数目与0.012kg碳－12的原子数目一样多，则物质 B 的物质的量 n_B 就是1mol。如果物质 B 的基本单元数目与0.018kg－12的原子数目一样多，则物质B的物质的量 n_B 就是1.5mol。即物质 B 的物质的量 n_B 是正比于系统中 B 的基本单元数目 N_B 的量，$n_B \propto N_B$。

使用摩尔时，基本单元应予指明。基本单元可以是原子、分子、离子、电子及其他粒子，或是这些粒子的特定组合。例如硫酸的基本单元可以是 H_2SO_4，也可以是 $\frac{1}{2}H_2SO_4$。当用硫酸作基本单元时，98.08g的硫酸的基本单元数与0.012kg碳－12的原子数目相等，因而 $n(H_2SO_4)$ 为1mol；而用 $n(\frac{1}{2}H_2SO_4)$ 作基本单元时，98.08g的硫酸的基本单元是0.012kg碳－12的原子数目的两倍，因而 $n(\frac{1}{2}H_2SO_4)$ 为2mol。可见，同样质量的物质由于所采用的基本单元不同，物质的量也不同。为了简便，本书中一律采用分子、原子或离子作为基本单元，而不采用粒子的特定组合为基本单元。

物质的量与质量的关系为：

$$n = \frac{m}{M} \tag{3-1}$$

式中：m 为物质的质量；M 为物质的摩尔质量，单位 $g \cdot mol^{-1}$。

3.1.2 溶液浓度的表示方法

许多化学反应是在溶液中进行的，研究这类反应的数量关系时，必须知道溶液中溶质和溶剂的相对含量。一定量的溶液中所含有的溶质的量叫做溶液的浓度。根据不同的需要，溶液的浓度有不同的表示方法。现分别介绍如下：

1. 质量比浓度

质量百分比浓度以溶质的质量在溶液质量(溶质＋溶剂)中所占的百分比来表示，以

符号 $x\%$ 表示，即

$$x=\frac{溶质质量(g)}{溶液质量(g)}\times 100 \quad (3-2)$$

2. 质量－体积比浓度

质量体积百分比浓度以每百份体积(mL)溶液中所含溶质的质量(g)来表示。例如，0.1%甲基红溶液表示 100mL 溶液中含有 0.1g 甲基红。以符号 $x\%$ 表示，即

$$x=\frac{溶质质量(g)}{溶液体积(mL)}\times 100 \quad (3-3)$$

3. 标准溶液浓度

(1) 物质的量浓度

物质的量浓度简称浓度，是指单位体积溶液所含溶质 B 的物质的量 n_B，它以符号 c_B 表示，即

$$c_B=\frac{n_B}{V} \quad (3-4)$$

式中：V 为溶液的体积。浓度的常用单位为 $mol\cdot L^{-1}$。

(2) 滴定度

滴定分析是以化学反应为基础的分析方法，由于其操作简便、快速、准确而得到了广泛应用。那么，什么是滴定分析？滴定分析就是用滴定管将一种已知准确浓度的试剂溶液即标准溶液，滴加到待测物的溶液中，直到待测组分恰好完全反应，然后根据标准溶液的浓度和所消耗的体积算出待测组分的含量。这一类分析方法统称为滴定分析法，滴加标准溶液的操作过程称为滴定。滴加的标准溶液与待测组分恰好反应完全的一点称为化学计量点。在化学计量点时，反应往往没有易为人察觉的外部特征，因此通常都是在待测溶液中加入指示剂，利用指示剂颜色的突变来判断化学计量点的到达，在指示剂变色时停止滴定，因此这一点称为滴定终点。实际分析操作中滴定终点与理论上的化学计量点之间往往存在很小的差别，由此而引起的误差称为滴定误差。

化学反应很多，但是适用于滴定分析法的化学反应必须具备下列条件：

① 反应定量地完成，即反应按一定的反应式进行，无副反应发生，而且进行完全；

② 反应速度要快；

③ 能用比较简便的方法确定滴定的终点。

凡是能满足上述要求的反应，都可以用标准溶液直接滴定被测物质。直接滴定法是滴定分析法中最常用和最基本的滴定方法。

滴定度是指与每毫升标准溶液相当的待测组分的质量(单位为 $g\cdot mL^{-1}$)，用 $T_{待测物/滴定剂}$ 表示。例如用来测定铁含量的 $KMnO_4$ 标准溶液，其浓度可用 $T_{Fe/KMnO_4}$ 或 $T_{Fe_2O_3/KMnO_4}$ 表示。

$$T_{Fe/MnO_4}=0.005682g\cdot mL^{-1}$$

即表示 1mL 的 $KMnO_4$ 溶液相当于 0.005682g 铁，也就是说，1mL 的 $KMnO_4$ 标准溶液能把 0.005682g Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+}。在生产实际中，常常需要对大批试样测定其中同一组分

的含量，这时若用滴定度来表示标准溶液所相当的被测物质的质量，则计算待测组分的含量就比较方便。如上例中，如果已知滴定中消耗 $KMnO_4$ 标准溶液的体积为 V（单位为 mL），则被滴定铁的质量

$$m(\mathrm{Fe}) = TV$$

有时滴定度也可以用每毫升标准溶液中所含溶质的质量（单位：$g \cdot mL^{-1}$）来表示，$T_{I_2} = 0.01468 g \cdot mL^{-1}$，即每毫升标准碘溶液含有碘 0.01468g。这种表示方法的应用范围不及上一种表示广泛。

4. 标准溶液浓度的配制方法

(1) 直接法

准确称取一定量的物质，溶解后，在容量瓶内稀释到一定体积，然后算出该溶液的准确浓度。用直接法配制标准溶液的物质，必须具备下列条件：

① 物质必须具有足够的纯度，其杂质的含量应少到滴定分析允许的误差限度以下，一般可用基准试剂或优级纯试剂；

② 物质的组成与化学式应完全符合，若含结晶水，其含量也应与化学式相等；

③ 稳定。

但是用来配制标准溶液的物质大多不能满足上述条件，如 NaOH 极易吸收空气中的 CO_2 和 H_2O，称得的重量不能代表纯 NaOH 的重量。因此，对这一类物质不能用直接法配制标准溶液，而用间接法配制。

(2) 间接法

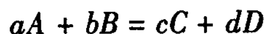
粗略地称取一定量物质或取一定量体积溶液，配制成接近所需要浓度的溶液。这样配制的溶液其准确浓度还是未知的，必须用基准物质或另一种物质的标准溶液来测定它们的准确浓度。这种确定浓度的操作称为标定。

例如欲配制 $0.1 mol \cdot L^{-1}$ 的 NaOH 标准溶液，先配成约为 $0.1 mol \cdot L^{-1}$ 的 NaOH 溶液，然后用该溶液滴定经准确称量的邻苯二甲酸氢钾，根据两者完全作用时 NaOH 溶液的用量和邻苯二甲酸氢钾的质量，即可算出 NaOH 溶液的准确浓度。

上述标定所用的邻苯二甲酸氢钾即为基准物质。作为基准物质，除了必须满足以直接法配制标准溶液的物质所应具备的三个条件外，为了降低称量误差，在可能的情况下，最好还具备第四个条件，即具有较大的摩尔质量。

3.1.3 等物质的量反应规则

化学反应一般是按一定的化学计量式进行的。反应物之间的定量关系是由化学反应方程式决定的。例如下述反应：



$$aA + bB = cC + dD$$

到达化学计量点时，a mol A 恰好与 b mol B 作用完全，即

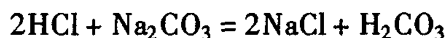
$$n_A : n_B = a : b$$

故

$$n_A = \frac{a}{b} n_B \qquad n_B = \frac{b}{a} n_A$$

这称为化学反应中的“等物质的量反应规则”。化学反应一定是按这个规则进行的。

例如，用 Na_2CO_3 作基准物标定 HCl 溶液的浓度时，其反应式是：



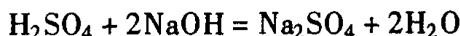
$$2HCl + Na_2CO_3 = 2NaCl + H_2CO_3$$

则
$$n(HCl) = \frac{2}{1}n(Na_2CO_3)$$

若被测物是溶液，其体积为 V_A，浓度为 c_A；到达化学计量点时用去浓度为 c_B 的滴定剂的体积为 V_B，则

$$c_A \cdot V_A = \frac{a}{b}c_B \cdot V_B \tag{3-5}$$

例如，用已知浓度的 NaOH 标准溶液测定 H_2SO_4 溶液浓度，其反应式为：



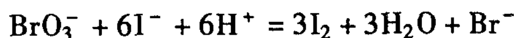
$$H_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + 2H_2O$$

则
$$c(H_2SO_4) \cdot V(H_2SO_4) = \frac{1}{2}c(NaOH) \cdot V(NaOH)$$

上述关系式也能用于有关溶液稀释的计算中。因为溶液稀释后，浓度虽然降低了，但所含溶质的物质的量没有改变，所以

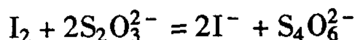
$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2 \tag{3-6}$$

若计算涉及两个或两个以上反应，应从总的反应中找出实际参加反应的物质的物质的量之间的关系。例如在酸性溶液中以 $KBrO_3$ 为基准物质标定 $Na_2S_2O_3$ 溶液的浓度时反应分两步进行，首先在酸性溶液中 $KBrO_3$ 与过量的 KI 反应析出 I_2：



$$BrO_3^- + 6I^- + 6H^+ = 3I_2 + 3H_2O + Br^-$$

然后用 $Na_2S_2O_3$ 溶液为滴定剂，滴定析出的 I_2：



$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

I^- 在前一反应中被氧化，在后一反应中又被还原，结果并未发生变化。实际上总的反应相当于 $KBrO_3$ 氧化了 $Na_2S_2O_3$。从上述反应可知，1mol $KBrO_3$ 产生 3mol I_2，而 1mol I_2 和 2mol $Na_2S_2O_3$ 反应。由此可知，$KBrO_3$ 与 $Na_2S_2O_3$ 是按 1:6 摩尔比反应的，故

$$n(Na_2S_2O_3) = \frac{6}{1}n(KBrO_3)$$

若称取试样的质量为 G，测得被测物的质量为 m，则被测物在试样中的百分含量 x 为：

$$\%x = \frac{m}{G} \times 100 \tag{3-7}$$

在滴定分析中，被测物的物质的量 n_A 是由滴定剂的浓度 c_B、体积 V_B 以及被测物与滴定剂反应的摩尔比 $a:b$ 求得的，即

$$n_A = \frac{a}{b}n_B = \frac{a}{b}c_B \cdot V_B$$

又
$$n_A = \frac{m_A}{M_A}$$

$$m_A = n_A \cdot M_A = \frac{a}{b}c_B \cdot V_B \cdot M_A$$

于是
$$\%x = \frac{\frac{a}{b} c_B \cdot V_B \cdot M_A}{G} \times 100 \tag{3-8}$$
这是滴定分析中计算被测物的百分含量一般通式。

[例 3-1] 已知浓盐酸的密度为 $1.19\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,其中 HCl 含量约为 37%,求每升浓盐酸中所含有的 $n(\text{HCl})$及 $c(\text{HCl})$。

解: 根据式(3-1)得

$$n(\text{HCl}) = \frac{m(\text{HCl})}{M(\text{HCl})} = \frac{1.19\text{g}\cdot\text{mL}^{-1} \times 1000\text{mL} \times 0.37}{36.5\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 12.1\text{mol}$$

$$c(\text{HCl}) = \frac{n(\text{HCl})}{V(\text{HCl})} = 12.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

[例 3-2] 要配制 $c(\text{NaOH}) = 0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$的氢氧化钠溶液 1000mL,需称取 NaOH 多少克?

解: 已知 NaOH 的摩尔质量为 $40.0\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$。

$$m(\text{NaOH}) = c(\text{NaOH})\cdot V\cdot M(\text{NaOH}) = 0.2 \times 1000 \times 10^{-3} \times 40.0 = 8\text{g}$$

[例 3-3] 欲配 $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$HCl 溶液 1000mL,应取 $12\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$浓盐酸多少毫升?

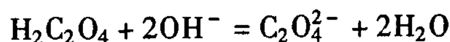
解: 设应取浓盐酸 xmL,据 $c_1\cdot V_1 = c_2\cdot V_2$,则

$$12x = 0.2 \times 100$$

$$x = 16.7\text{mL} \approx 17(\text{mL})$$

[例 3-4] 有一 KOH 溶液,22.59mL 能中和纯草酸($H_2C_2O_4\cdot 2H_2O$)0.3000g。求该 KOH 溶液的浓度。

解: 此滴定反应为:



$$H_2C_2O_4 + 2OH^- = C_2O_4^{2-} + 2H_2O$$

所以
$$n(\text{KOH}) = \frac{2}{1} n(H_2C_2O_4\cdot 2H_2O)$$

$H_2C_2O_4\cdot 2H_2O$ 的摩尔质量 $M = 126.1(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$

$$n(H_2C_2O_4\cdot 2H_2O) = \frac{m(H_2C_2O_4\cdot 2H_2O)}{M(H_2C_2O_4\cdot 2H_2O)} = \frac{0.3000}{126.1} = 3.379 \times 10^{-3}\text{mol}$$

KOH 溶液浓度为:

$$c = \frac{n(\text{KOH})}{V} = \frac{2 \times 3.379 \times 10^{-3}}{22.59 \times 10^{-3}} = 0.2106\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

由此例可得到下面一般的计算公式:

$$c_A \cdot V_A = \frac{\frac{a}{b} m_B}{M_B} \times 1000 \tag{3-9}$$

[例 3-5] 求 $0.1000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$HCl 溶液对 NH_3 的滴定度。

解: 反应式为

$$HCl + NH_3 = NH_4Cl$$

根据式(3-9)得

$$c_{HCl}\cdot V_{HCl} = \frac{\frac{a}{b} m_{NH_3}}{M_{NH_3}} \times 1000$$

当 $V_{HCl}=1mL$ 时($a=b=1$)

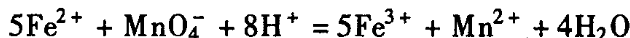
$$T_{NH_3/HCl}=\frac{m_{NH_3}}{V_{HCl}}=\frac{c_{HCl}\cdot M_{NH_3}}{1000}=\frac{0.1000\times 17.03}{1000}=0.001703(g\cdot mL^{-1})$$

由此例可得出下面一般的计算公式

$$T_{B/A}=\frac{\frac{b}{a}c_A\cdot M_B}{1000}(g\cdot mL^{-1}) \tag{3-10}$$

[例 3-6]　有一 $KMnO_4$ 标准溶液,已知其浓度为 $0.02010mol\cdot L^{-1}$,求其 $T_{Fe/KMnO_4}$ 和 $T_{Fe_2O_3/KMnO_4}$。如果称取试样 0.2718g,溶解后将溶液中的 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+},然后用 $KMnO_4$ 标准溶液滴定,用去 26.30mL,求试样中含铁量,分别以 %Fe,%Fe_2O_3 表示之。

解:　此滴定反应是:



$$5Fe^{2+}+MnO_4^-+8H^+=5Fe^{3+}+Mn^{2+}+4H_2O$$

已知:　$c_{KMnO_4}=0.0201mol\cdot L^{-1}$,　$G=0.2718g$,　$V_{KMnO_4}=26.30mL$,

$M_{Fe}=55.85$,　$M_{Fe_2O_3}=159.7$

$$T_{Fe/KMnO_4}=\frac{\frac{5}{1}c_{KMnO_4}\cdot M_{Fe}}{1000}=\frac{5\times 0.02010\times 55.85}{1000}=0.005613(g\cdot mL^{-1})$$

$$T_{Fe_2O_3/KMnO_4}=\frac{\frac{5}{2}c_{KMnO_4}\cdot M_{Fe_2O_3}}{1000}=\frac{\frac{5}{2}\times 0.02010\times 159.7}{1000}=0.008025(g\cdot mL^{-1})$$

故

$$\%Fe=\frac{T_{Fe/KMnO_4}\cdot V_{KMnO_4}}{G}\times 100=\frac{0.005613\times 26.30}{0.2718}\times 100=54.31$$

$$\%Fe_2O_3=\frac{T_{Fe_2O_3/KMnO_4}\cdot V_{KMnO_4}}{G}\times 100=\frac{0.008025\times 26.30}{0.2718}\times 100=77.65$$

3.2　化学反应中的能量关系

3.2.1　概念和术语

1. 体系和环境

化学反应总是伴随着各种形式的能量变化,我们在研究化学反应中的能量关系时,常常需要把研究的对象与周围其他部分划分开来,我们研究对象的这部分就称为体系(system),把体系以外的跟体系密切相关的部分叫做环境(surrounding)。例如研究溶液的反应,溶液就是我们研究的体系,而盛溶液的烧杯、溶液上方的空气等都是环境。按照体系和环境之间物质和能量的交换情况不同,可以将体系分为以下三类:

敞开体系:这种体系和环境之间既有物质交换,又有能量交换。

封闭体系:这种体系和环境之间没有物质交换,只有能量交换。

孤立体系:这种体系和环境之间既没有物质交换,又没有能量交换。

例如在一个敞口的广口瓶中盛水，盛水的广口瓶即为一个敞开体系，因为瓶内外既有热量的交换，又有瓶中水气的蒸发和瓶外空气的溶解。如在此广口瓶上盖上瓶塞，那么瓶内外只有热量的交换而无物质的交换，这时成为一个封闭体系。如将上述广口瓶换为带盖的杜瓦瓶(能绝热)，由于瓶内外既无物质又无热量的交换，构成一个孤立体系。

2. 过程和途径

体系的状态发生变化时，状态变化的经过称为过程(process)。如果体系的状态是在温度恒定的条件下发生变化，则此变化称为“恒温过程”；同理，在压力或体积恒定的条件下，体系的状态发生了变化，则称“恒压过程”或“恒容过程”。如果状态发生变化时体系和环境没有热交换，则称“绝热过程”。

体系由一始态变到另一终态可以经由不同的方式。这种由同一始态变到同一终态的不同方式就称不同的途径(path)。因此可以把体系状态变化的具体方式称为途径。

3. 状态和状态函数

一个体系的状态可由它的一系列物理量来确定，例如气体的状态可由压力、体积、温度及各组分的物质的量等参数来决定。当这些物理量都有确定值时，体系就处在一定的热力学状态，所以，状态(state)是体系一切宏观性质的综合。而这些确定体系状态性质的物理量称为状态函数(state function)。

状态函数的一个重要性质，就是它们的数值大小只与体系所处的状态有关。也就是说，在体系从一种状态变化到另一种状态时，状态函数的增量只与体系的始态和终态有关，而与完成这个变化所经历的途径无关。例如，一种气体的温度由始态的25℃变到终态的50℃，它变化的途径不论是先从25℃降温到0℃，再升到50℃，或是从25℃直接升温到50℃，状态函数的增量ΔT只由体系的终态(50℃)和始态(25℃)所决定，其结果都是相同的。

体系各个状态函数之间是相互制约的，若确定了其中的几个，其余的就随之而定，例如对于气体，如知道了压力、温度、体积、物质的量这四个状态函数中的任意三个，就能用状态方程式确定第四个状态函数。

4. 热和功

当体系和环境之间存在着温度差时，两者之间就会发生能量的交换，热会自动地从高温的一方向低温的一方传递，直到温度相等而建立起热平衡为止。热(heat)用符号q表示。溶解过程中与环境交换的热称为溶解热；化学反应过程中与环境交换的热称为反应热。热力学上规定：体系吸热，q为正值；体系放热，q为负值。

除了热以外，我们把其他各种被传递的能量都称做功(work)，如由于体系体积变化反抗外力作用而与环境交换的体积功，以及表面功、电功等等。功用符号w表示。本章只考虑体积功。热力学上规定：体系对环境做功，w为正值；环境对体系做功，w为负值。

热和功是能量传递的两种形式，它们与变化的途径有关，当体系变化的始、终态确定后，q和w随着途径不同而不同，只有指明途径才能计算过程的热和功。所以热和功都不是状态函数。

5. 内能

内能(internal energy)是体系中一切形式能量的总和。这些能量储存于体系内部，所

以称为内能。它包括体系中原子、分子或离子的动能(平动能、转动能、电子运动能等)、各种微粒间吸引和排斥所产生的势能,以及化学键能、核能等。

内能以符号 U 表示,具有能量单位。它仅取决于体系的状态,在一定状态下有一定的数值,所以内能是状态函数,当体系从一种状态变化到另一种状态时,内能的增量只与体系的始态和终态有关,而与变化的途径无关。

由于物质结构的复杂性和内部相互作用的多样性,尚不能确定内能的绝对值。实际应用中只要知道内能的变化值就足够了。根据能量守恒与转化定律,体系内能的变化可以由系统与环境之间交换的热和功的数值来确定。

3.2.2 化学反应中的能量变化

1. 恒压反应热、焓和焓变

大多数的化学反应都是在恒压条件下进行的,例如在化学实验中,许多化学反应都是在敞口容器中进行,反应是在与大气接触的情况下发生。因此,体系的最终压力必等于大气压力,由于大气压力变化比较微小,在一段时间内可以看做不变,所以反应可以看做是在恒压下进行,因此讨论恒压反应热效应具有实际意义,在恒压下进行的化学反应如有体积变化时,则要做体积功。功可以有两种:一是体积功,另一是非体积功(如表面功、电功等)。在恒压下进行的化学反应,一般只做体积功,则:

$$w = p\Delta V$$

这样,按热力学第一定律,在恒压下进行的化学反应的内能变化为:

$$\Delta U = q - w = q_p - p\Delta V \qquad (3-11)$$

则 $\quad q_p = \Delta U + p\Delta V = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$

式中:U, p, V 都是状态函数,它们的组合($U + pV$)必定具有状态函数的性质。热力学上定义:$H = U + pV$,取名为焓(enthalpy),以 H 表示。这样得出:

$$q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \qquad (3-12)$$

ΔH 为体系的焓变(change of enthalpy),具有能量单位。即温度一定时,在恒压下只做体积功时,体系的化学反应热效应 q_p 在数值上等于体系的焓变。因而焓可以认为是物质的热含量,即物质内部可以转变为热的能量。

焓像内能那样不能确定其绝对值。在实际应用中涉及到的都是焓变。通常规定,放热反应的 $\Delta H < 0$,吸热反应的 $\Delta H > 0$。

从 $q_p = \Delta H$,可由热力学第一定律 $\Delta U = q_p - p\Delta V$ 得到:

$$\Delta H - \Delta U = p\Delta V \qquad (3-13)$$

由此可知,恒压下 $\Delta H - \Delta U$ 就是体系经由恒压过程发生变化时所做的体积功。对始态和终态都是液体或固体的变化来说,体积变化 ΔV 不大,可以忽略不计。这样得到:

$$\Delta H \approx \Delta U \qquad (3-14)$$

对于有气体参加的反应,如:

$2H_2(g) + O_2(g) = 2H_2O(g) \qquad \Delta H^{\ominus}(298.15)K = -483.64\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

假定反应物和生成物都具有理想气体的性质,则:

$$p\Delta V = p(V_2 - V_1) = (n_2 - n_1)RT = \Delta nRT$$

反应前后，气体的物质的量改变为 Δn，它等于气体生成物的物质的量总和减去气体反应物的物质的量总和。在上述反应中，$\Delta n = 2-(1+2) = -1$。当 $T = 298.1\text{K}$ 时，

$$p\Delta N = \Delta nRT = -1\times 8.314\times 10^{-3}\times 298.15 = -2.479\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

由此可见，即使在有气体参加的反应中，$p\Delta V$ 和 ΔH 相比也只是一个较小的值。因此，在一般情况下，可认为：

$$\Delta H \approx \Delta U$$

2. 热化学反应方程式

表示化学反应及其热效应关系的化学方程式，叫做热化学方程式。如：

$$2H_2(g) + O_2(g) = 2H_2O(g) \qquad \Delta H^{\ominus}(298.15)\text{K} = -483.64\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

该式表明，温度为 298.15K，诸气体压力均为标准压力 $p^{\ominus}$(101.325kPa)时，在恒压条件下(大多数反应都是在恒压条件下进行的)，消耗 2mol $H_2(g)$和 1mol $O_2(g)$，生成 2mol $H_2O(g)$所放出的热量为 483.64kJ。

因为反应热效应与许多因素有关，正确地写出热化学方程式必须注意以下几点：

(1) 因反应热效应的数值与温度压力有关，在热化学方程式中必须注明反应条件，若不注明通常指 $T = 298\text{K}$，$p^{\ominus} = 101.325\text{kPa}$。

在同一温度下，物质的性质常随压力而变。热力学中规定了物质的标准状态：气态物质的标准状态是压力为 101.325kPa 的理想气体。液态或固态物质的标准状态是在 101.325kPa 压力下其相应的最稳定的纯净物。对于溶液来说，溶质的标准状态是它的质量摩尔浓度为 $1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$，实际应用中，对稀溶液常近似用溶质的物质的量浓度 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$，压力为标准压力 101.325kPa；把稀溶液的溶剂看做纯物质，其标准态是标准压力下的纯液体。诸物质处于标准状态时的反应焓变称为标准焓变，以 $\Delta H^{\ominus}$表示之。上例中的焓变就是标准焓变。

(2) 必须注明反应物与生成物的聚集状态(通常用 g 表示气态，l 表示液态，s 表示固态)。如上述反应生成的是 $H_2O(l)$，而不是 $H_2O(g)$，则放出的热量就会多些，因为水的气化要吸收一定热量。

(3) 焓变必须和一个化学反应方程式相对应。

3. 生成焓

生成焓(enthalpy of formation)又称为生成热，它是反应热的一种。在热化学中，体系的标准状态是指压力为 101.325kPa[①]，温度可以任意选定，通常选定在 298.15K。在标准状态下，由元素的最稳定单质化合生成 1mol 纯化合物时的反应焓变叫做该化合物的标准摩尔生成焓，用 $\Delta_f H_m^{\ominus}$ 表示，本书按习惯仍简写为标准生成焓 $\Delta H_f^{\ominus}$。如果温度不是 298K，则需要在下标处注明温度，符号为 $\Delta H_{f,T}^{\ominus}$，T 是实际反应温度。可以看到，热力学中的标准状态是指标准压力条件，温度由实际反应而定。在化学手册中查到的 $\Delta_f H_m^{\ominus}$ 的数据是 298.15K 时的标准生成焓。由上所述，我们必须注意热力学中的标准状态不能与气体的标准状况相混淆。

---

① 按 GB3102－8－92 物理化学和分子物理学的量和单位，标准压力 $p^{\ominus}$一般选择为 100kPa。但考虑到目前的实际情况，本书所采用手册的数据，绝大部分是在 101.325kPa 压力下的，所以标准压力 $p^{\ominus}$仍取 101.325kPa (标准浓度 $c^{\ominus}$取 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

根据上述定义，稳定单质的标准生成焓为零。应该指出，当一种元素有两种或两种以上单质时，只有一种是最稳定的。从附录 1 中可以看到，碳的两种同素异形体石墨和金刚石中石墨是碳的稳定单质，它的标准生成焓等于零。由稳定单质转变为其他形式单质时，也有焓变。

$$\text{C(石墨)} \rightarrow \text{C(金刚石)} \qquad \Delta H^{\ominus} = 1.897 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

生成焓是热化学计算中非常重要的数据，通过比较相同类型化合物的生成焓数据，可以判断这些化合物的相对稳定性。例如，Ag_2O 与 Na_2O 相比较，因 Ag_2O 生成时放出热量少，因而不太稳定(见表 3-1)。

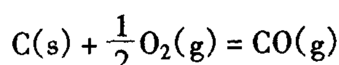
表 3-1　Ag_2O 与 Na_2O 生成焓的比较

物　质	$\Delta H_f^{\ominus}(298.15\text{K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	稳　定　性
Ag_2O	-31.1	300℃以上分解
Na_2O	-414.2	加热不分解

4. 盖斯定律

俄国化学家盖斯(G.H.Hess)根据他对反应热效应实验测量结果分析，早在 1840 年就总结出一条定律：在恒压下，反应热效应只与反应物和生成物的始态和终态(温度、物质的聚集状态和物质的量)有关，而与变化的途径无关。这个定律叫做盖斯定律。

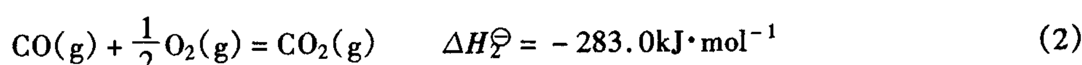
根据这个定律，我们可以计算出一些不能用实验方法直接测定的热效应。例如，在煤气生产中，我们需要知道下列反应在恒温恒压下(298K，101.325kPa)的热效应：



$$C(s) + \frac{1}{2}O_2(g) = CO(g)$$

这个热效应不能用实验直接测定，但是，C 燃烧生成 CO_2 的热效应和 CO 燃烧生成 CO_2 的热效应是已知的：

$$C(s) + O_2(g) = CO_2(g) \qquad \Delta H_1^{\ominus} = -393.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \qquad (1)$$



$$CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = CO_2(g) \qquad \Delta H_2^{\ominus} = -283.0\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \qquad (2)$$

我们可以设想，生成 CO_2 的途径，即从始态($C + O_2$)、终态(CO_2)的途径有两条，如图 3-1 所示。第一条途径是一步完成的，以 1 表示；第二条途径分两步完成，即是由碳和氧气生成 CO，再由 CO 和氧气生成 CO_2，分别以 3 和 2 表示。

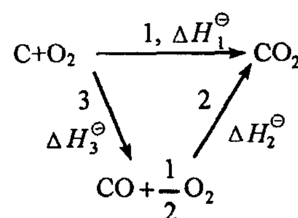


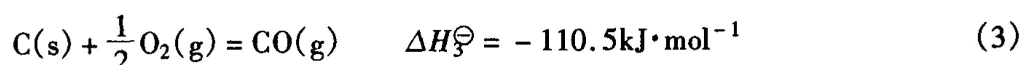
图 3-1　$C + O_2 \rightarrow CO_2$ 的反应途径

根据盖斯定律：　$\Delta H_1^{\ominus} = \Delta H_2^{\ominus} + \Delta H_3^{\ominus}$

所以

$$\Delta H_3^{\ominus} = \Delta H_1^{\ominus} - \Delta H_2^{\ominus} = -393.5 - (-283.0)$$

由此求出反应(3)的热效应为 $-110.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。



$$C(s) + \frac{1}{2}O_2(g) = CO(g) \qquad \Delta H_3^{\ominus} = -110.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \qquad (3)$$

实际上，根据盖斯定律，我们可以把热化学方程式像代数方程式那样进行运算。方程式相加(或相减)，其热效应的数值也相加(或相减)。例如，在上例中式(1)减去式(2)即得

式(3)。则热效应 $\Delta H_3^\ominus = \Delta H_1^\ominus - \Delta H_2^\ominus$。

盖斯定律的实质是焓为状态函数,焓变与途径无关。

3.2.3 化学反应热效应的理论计算

1. 由标准生成焓计算

盖斯定律的重要用途就是利用化合物的标准生成焓来计算各种化学反应的热效应。因为在任何反应中,反应物和生成物所含有的原子的种类和个数总是相同的(质量守恒定律),用相同种类和数量的单质既可以组成全部反应物,也可以组成全部生成物。如果分别知道了反应物和生成物的生成焓,即可求出反应的热效应。现以氨的氧化反应为例说明之。

[**例** 3-7] 由热力学数据表中查得:

$$\Delta H_f^\ominus(NH_3,g) = -46.1kJ\cdot mol^{-1}$$
$$\Delta H_f^\ominus(NO,g) = 90.25kJ\cdot mol^{-1}$$
$$\Delta H_f^\ominus(H_2O,g) = -241.82kJ\cdot mol^{-1}$$

计算氨的氧化反应 $NH_3(g) + 5O_2(g) \rightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$ 的标准反应热(即标准焓变)$\Delta H^\ominus(298K)$。

解: 反应物和生成物都可看做是由 2mol N_2,6mol H2,5mol O_2 反应生成的,以单质为始态,以生成物为终态,反应物为中间状态,可得关系图 3-2。

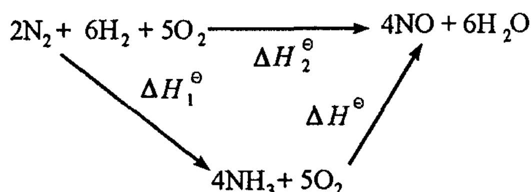


图 3-2 氨氧化反应关系图

反应物标准生成焓的总和:

$$\Delta H_1^\ominus = 4\Delta H_f^\ominus(NH_3,g) + 5\Delta H_f^\ominus(O_2,g) = 4\times(-46.11) + 5\times 0 = -184.44kJ\cdot mol^{-1}$$

生成物标准生成焓的总和:

$$\Delta H_2^\ominus = 4\Delta H_f^\ominus(NO,g) + 6\Delta H_f^\ominus(H_2O,g) = 4\times 90.25 + 6\times(-241.82) = -1089.92kJ\cdot mol^{-1}$$

根据盖斯定律:

$$\Delta H_1^\ominus + \Delta H^\ominus = \Delta H_2^\ominus$$

$$\Delta H^\ominus = \Delta H_2^\ominus - \Delta H_1^\ominus = -1089.92 - (-184.44) = -905.48kJ\cdot mol^{-1}$$

由上述例子可知,在相同温度和压力下,标准反应热等于生成物的标准生成焓总和减去反应物的标准生成焓总和。

即
$$\Delta H^\ominus = \sum v_i \Delta H_{f(生成物)}^\ominus - \sum v_i \Delta H_{f(反应物)}^\ominus \qquad (3-15)$$

式中,v_i 为生成物和反应物的化学计量数。

2. 由键焓估算

断开气态物质 1mol 化学键，使之成为气态原子所需要的能量叫键能 E（或键焓 ΔH_b）。在恒温恒压下，关系式 $\Delta U = \Delta H - p\Delta H$ 中，由于一般反应的 $p\Delta H$ 比起 ΔH 较小的，可用 ΔH 代替 ΔU。因而断开气态物质中 1mol 键所产生的热效应 ΔH 可近似的等于键能。

化学反应的实质是反应物分子中化学键的断开、生成物中化学键的形成，断开化学键要吸热，形成化学键要放热，通过分析反应过程中化学键的断开和形成，应用键能的数据，可以计算化学反应的反应热，举例计算如下。

[例 3-8] 计算乙烯与水作用制备乙醇的反应热。

解： 有关反应式为 $C_2H_4 + H_2O = C_2H_5OH$

反应过程断开的键有：4 个 C—H 键；1 个 C = C 键；2 个 O—H 键。

形成的键有：5 个 C—H 键；1 个 C—C 键；；1 个 C—O 键；1 个 O—H 键。

有关化学键的键能数据为：

$$E_{C=C} = 615.05 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E_{O-H} = 462.75 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E_{C-H} = 413.38 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E_{C-C} = 347.69 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E_{C-O} = 351.46 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

反应热为：

$$\begin{aligned}\Delta H &= 4 \times E_{C-H} + E_{C=C} + 2 \times E_{O-H} - (5 \times E_{C-H} + E_{C-C} + E_{C-O} + E_{O-H}) \\ &= 4 \times 413.38 + 615.05 + 2 \times 462.75 - (5 \times 413.38 + 347.69 + 351.46 + 462.75) \\ &= -39.76 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

这就是说，化学反应的热效应等于所有反应物键能的总和减去所有生成物键能的总和。即

$$\Delta H = \sum v_i E_{\text{反应物}} - \sum v_i E_{\text{生成物}}$$

由于在结构化学中，键能的数据不够完全，而且在不同化合物中同一化学键的键能未必相同，例如在 C_2H_4 和 C_2H_5OH 两化合物中，由于 C = C 键和 C - C 键对 C - H 键的作用不同，在这两种分子中的 C - H 键的键能应有差别，数据表中键能的数值是各类不同化合物中同一化学键键能的平均值，因而由键能求得的反应热不能代替精确的热化学测量，但是对一些实验测量有困难的反应，由键焓（或键能）来估算反应热还是具有一定实用价值的。

3.3 化学平衡

3.3.1 可逆反应与化学平衡

一个化学反应在同一条件下既可以自左向右进行，也可以自右向左进行，这样的反应称为可逆反应。几乎所有的反应都是可逆反应，只是可逆的程度不同而已。

对于可逆反应 $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$，若反应开始时，体系中只有 CO 和 $H_2O(g)$分子，则只能发生正向反应，这时 CO 和 $H_2O(g)$分子数目最多，正反应的速率最大；以后随着反应的进行，CO 和 $H_2O(g)$分子数目(分压)减少，正反应速率逐渐降低。另一方面，一旦体系中出现 CO_2 分子和 H_2 分子，就出现了逆反应。随着反应的进行，CO_2 和 H_2 分子数目增多，逆反应速率逐渐增大，直到体系内正反应速率等于逆反应速率时，体系中各种物质的浓度不再发生变化，建立了一种动态的平衡，称作化学平衡(chemical equilibrium)。

所有参与反应的物质均处于同一相中的化学平衡叫均相平衡，如合成氨反应：

$$N_2(g) + 3H_2(g) \xrightleftharpoons[\text{催化剂}]{\text{高温 高压}} 2NH_3(g)$$

不同相中的物质参与的平衡叫多相平衡，例如：

$$CaCO_3 \xrightleftharpoons{\triangle} CaO(s) + CO_2(g)$$

化学平衡具有一切平衡的共性和特征：

(1) 体系达到的是一种动态的平衡。当体系达到平衡时，从表面看反应似乎停止了，但实际上正逆反应始终在进行，只不过由于 $v_{正} = v_{逆}$，单位时间内每一种物质的生成量和消耗量相等，使得各种物质的浓度保持不变。

(2) 化学平衡可以从两个方向达到，即不论从反应物开始或从生成物开始均能达到平衡。

(3) 当体系达到平衡时，只要外界条件不改变，不论经过多长时间，各物质的浓度都不会发生变化，而一旦外界条件改变时，原有的平衡会被破坏，将在新的条件下建立新的平衡。

3.3.2 化学平衡常数

1. 平衡常数

为了定量地研究化学平衡，必须找出平衡时反应系统内各组分的量之间的相互关系，平衡常数(equilibrium constant)就是衡量平衡状态的一种数量标志。现以实验说明。

例如，对于反应 $CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$，在 1200℃达到平衡后，各物质的浓度(或分压)都有确定的数值，把有关的数据列于表 3 - 2 中，再找出它们之间的相互关系。

表 3-2 反应的平衡关系

起始浓度 $c/\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ 起始分压 $p/10^5\mathrm{Pa}$				平衡浓度 $c/\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ 平衡分压 $p/10^4\mathrm{Pa}$				$\frac{c_{CO} \cdot c_{H_2O}}{c_{CO_2} \cdot c_{H_2}}$	$\frac{p_{CO} \cdot p_{H_2O}}{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}$	$\frac{\left(\frac{p_{CO}}{p^\ominus} \cdot \frac{p_{H_2O}}{p^\ominus}\right)}{\left(\frac{p_{CO_2}}{p^\ominus} \cdot \frac{p_{H_2}}{p^\ominus}\right)}$
CO_2	H_2	CO	H_2O	CO_2	H_2	CO	H_2O			
0.010	0.010	0	0	0.0040	0.0040	0.0060	0.0060	2.3	2.3	2.3
1.2	1.2	0	0	4.9	4.9	7.3	7.3			
0.010	0.020	0	0	0.020	0.0122	0.0078	0.0078	2.4	2.4	2.4
1.2	2.4	0	0	2.4	15	9.6	9.6			
0.010	0.010	0.010	0	0.0041	0.0041	0.0069	0.0059	2.4	2.4	2.4
1.2	1.2	1.2	0	5.0	5.0	8.5	7.2			
0	0	0.020	0.020	0.0078	0.0078	0.0122	0.0122	2.4	2.4	2.4
		2.4	2.4	9.6	9.6	15	15			

注：$p^\ominus = 101325\mathrm{Pa}$

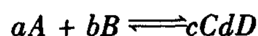
由表 3-2 中实验数据可知，在恒温条件下，可逆反应无论是从正反应开始还是从逆反应开始，最后都能达平衡。在给定条件下，虽然每组实验的起始浓度(或分压)以及平衡浓度(或分压)都不相同，但达平衡时，$\frac{c_{CO} \cdot c_{H_2O}}{c_{CO_2} \cdot c_{H_2}}$、$\frac{p_{CO} \cdot p_{H_2O}}{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}$、$\frac{\left(\frac{p_{CO}}{p^\ominus} \cdot \frac{p_{H_2O}}{p^\ominus}\right)}{\left(\frac{p_{CO_2}}{p^\ominus} \cdot \frac{p_{H_2}}{p^\ominus}\right)}$都等于一定的常数。则：

浓度平衡常数
$$K_c = \frac{c_{CO} \cdot c_{H_2O}}{c_{CO_2} \cdot c_{H_2}}$$

分压平衡常数
$$K_p = \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2O}}{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}$$

标准平衡常数
$$K^\ominus = \frac{\left(\frac{p_{CO}}{p^\ominus} \cdot \frac{p_{H_2O}}{p^\ominus}\right)}{\left(\frac{p_{CO_2}}{p^\ominus} \cdot \frac{p_{H_2}}{p^\ominus}\right)}$$

对于任意化学反应



$$aA + bB \rightleftharpoons cCdD$$

则

$$K_c = \frac{(c_C)^c \cdot (c_D)^d}{(c_A)^a \cdot (c_B)^b} \quad 单位(\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}})^{(c+d)-(a+b)}$$

$$K_p = \frac{(p_C)^c \cdot (p_D)^d}{(p_A)^a \cdot (p_B)^b} \quad 单位(\mathrm{Pa})^{(c+d)-(a+b)}$$

K_p 和 K_c 又称实验平衡常数，由于实验平衡常数有单位，单位由 $\Delta n = (c+d)-(a+b)$ 决定，在使用中很不方便，现在均改用标准平衡常数。

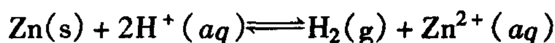
$$K^{\ominus}=\frac{\left(\frac{p_C}{p^{\ominus}}\right)^c\cdot\left(\frac{p_D}{p^{\ominus}}\right)^d}{\left(\frac{p_A}{p^{\ominus}}\right)^a\cdot\left(\frac{p_B}{p^{\ominus}}\right)^b} \qquad (3-16)$$

标准平衡常数 $K^{\ominus}$(又称热力学平衡常数)是没有单位的,在 $K^{\ominus}$表达式中,对气态物质用相对分压$\frac{p_f}{p^{\ominus}}$表示,溶液中的物质用相对浓度$\frac{c_f}{c^{\ominus}}$表示,$p^{\ominus}$为标准压力,为 101325Pa,$c^{\ominus}$为标准浓度,为 1.0 $mol\cdot L^{-1}$。

书写标准平衡常数时应注意:

(1) 平衡常数中,生成物相对浓度(或相对分压)相应方次的乘积作分子,反应物的相对浓度(或相对分压)相应方次的乘积作分母,每一反应物(或生成物)的相应方次为反应方程式中各物质前的计量系数。

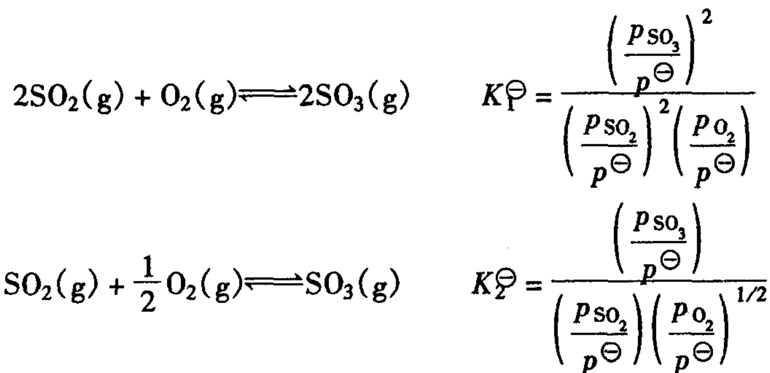
(2) 标准平衡常数中,气态物质的量以相对分压表示,溶液中的物质(溶质)的量用相对浓度表示,纯液体和纯固体不出现在 $K^{\ominus}$表示式中(视为 1)。例如:



$$Zn(s)+2H^{+}(aq)\rightleftharpoons H_2(g)+Zn^{2+}(aq)$$

$$K^{\ominus}=\frac{\left(\frac{p_{H_2}}{p^{\ominus}}\right)\left(\frac{c_{Zn^{2+}}}{p^{\ominus}}\right)}{\left(\frac{c_{H^+}}{c^{\ominus}}\right)^2}$$

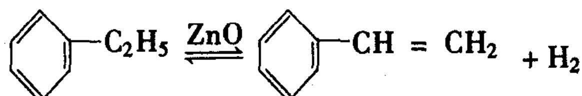
(3) 平衡常数表达式必须与化学方程式相对应,同一化学反应,方程式的写法不同时,其平衡常数的数值也不相同。例如:



$$2SO_2(g)+O_2(g)\rightleftharpoons 2SO_3(g) \qquad K_1^{\ominus}=\frac{\left(\frac{p_{SO_3}}{p^{\ominus}}\right)^2}{\left(\frac{p_{SO_2}}{p^{\ominus}}\right)^2\left(\frac{p_{O_2}}{p^{\ominus}}\right)}$$

$$SO_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)\rightleftharpoons SO_3(g) \qquad K_2^{\ominus}=\frac{\left(\frac{p_{SO_3}}{p^{\ominus}}\right)}{\left(\frac{p_{SO_2}}{p^{\ominus}}\right)\left(\frac{p_{O_2}}{p^{\ominus}}\right)^{1/2}}$$

平衡常数与系统的浓度(或分压)无关,它只是温度的函数。在一定温度下,每个可逆反应均有其特定的平衡常数。平衡常数很好地表达出了平衡体系的动态关系,平衡常数数值的大小表明了在一定条件下反应进行的程度,$K^{\ominus}$值愈大,表明正反应进行的程度愈大。例如:



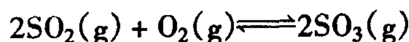
该反应在 800K 时,$K^{\ominus}=4.688\times10^{-12}$;而在 900K 时,$K^{\ominus}=0.376$。后者远远大于前者,说明高温对反应进行有利。

2. 有关平衡常数的计算

平衡常数一般可以由实验测定,已知反应物的初始浓度和某一反应物或生成物的平

衡，浓度可以计算 $K^{\ominus}$，也可由热力学方法或多重平衡原则来进行计算。

［例 3-9］ 实验测得 SO_2 氧化为 SO_3 的反应在 1000K 时，各物质的平衡分压为 $p_{SO_2}=27.2\text{kPa}$，$p_{O_2}=4.07\text{kPa}$；$p_{SO_3}=32.9\text{kPa}$，计算 1000K 时下列反应的 $K^{\ominus}$。



$$2SO_2(g)+O_2(g)\rightleftharpoons 2SO_3(g)$$

解：

$$K^{\ominus}=\frac{\left(\frac{p_{SO_3}}{p^{\ominus}}\right)^2}{\left(\frac{p_{SO_2}}{p^{\ominus}}\right)^2\left(\frac{p_{O_2}}{p^{\ominus}}\right)}=\frac{\left(\frac{32.9}{101.325}\right)^2}{\left(\frac{27.7}{101.325}\right)^2\left(\frac{40.7}{101.325}\right)}=3.51$$

根据盖斯定律，一个化学反应不论是一步完成，还是分几步完成，其焓变完全相同。由此推论：一个化学反应不论是一步完成还是分几步完成，其平衡常数的数值也相同，这样的规则叫多重平衡原则。

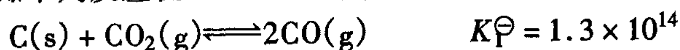
$$SO_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)\rightleftharpoons SO_3(g)\qquad K_1^{\ominus}$$

$$+\quad NO_2(g)\rightleftharpoons NO(g)+\frac{1}{2}O_2(g)\qquad K_2^{\ominus}$$

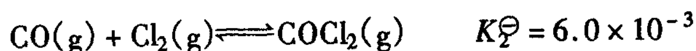
$$SO_2(g)+NO_2(g)\rightleftharpoons SO_3(g)+NO(g)\qquad K_3^{\ominus}$$

$$K_3^{\ominus}=\frac{\left(\frac{p_{SO_3}}{p^{\ominus}}\right)\cdot\left(\frac{p_{NO}}{p^{\ominus}}\right)}{\left(\frac{p_{SO_2}}{p^{\ominus}}\right)\cdot\left(\frac{p_{NO_2}}{p^{\ominus}}\right)}\times\frac{\left(\frac{p_{O_2}}{p^{\ominus}}\right)^{1/2}}{\left(\frac{p_{O_2}}{p^{\ominus}}\right)^{1/2}}=\frac{\left(\frac{p_{SO_3}}{p^{\ominus}}\right)}{\left(\frac{p_{SO_2}}{p^{\ominus}}\right)\left(\frac{p_{O_2}}{p^{\ominus}}\right)^{1/2}}\times\frac{\left(\frac{p_{NO}}{p^{\ominus}}\right)\times\left(\frac{p_{O_2}}{p^{\ominus}}\right)^{1/2}}{\left(\frac{p_{NO_2}}{p^{\ominus}}\right)}=K_1^{\ominus}\times K_2^{\ominus}$$

［例 3-10］ 已知下列反应在 1123K 时的平衡常数 $K^{\ominus}$：



$$C(s)+CO_2(g)\rightleftharpoons 2CO(g)\qquad K_1^{\ominus}=1.3\times10^{14}$$



$$CO(g)+Cl_2(g)\rightleftharpoons COCl_2(g)\qquad K_2^{\ominus}=6.0\times10^{-3}$$

计算反应 $2COCl_2(g)\rightleftharpoons C(s)+CO_2(g)+2Cl_2(g)$ 在 1123K 时的平衡常数 $K^{\ominus}$。

解：

$$2CO(g)\rightleftharpoons C(s)+CO_2(g)\qquad K_1^{\ominus\prime}=\frac{1}{1.3\times10^{14}}$$

$$+\ 2COCl_2(g)\rightleftharpoons 2CO(g)+2Cl_2(g)\qquad K_2^{\ominus\prime}=\left(\frac{1}{6.0\times10^{-3}}\right)^2$$

$$2COCl_2(g)\rightleftharpoons C(s)+CO_2(g)+2Cl_2$$

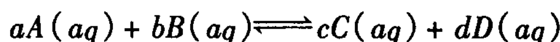
$$K^{\ominus}=K_1^{\ominus\prime}\times K_2^{\ominus\prime}=\frac{1}{1.3\times10^{14}}\times\left(\frac{1}{6.0\times14^{-3}}\right)^2=1.9\times10^{-10}$$

3.3.3 影响化学平衡移动的因素

化学平衡如同其他平衡一样，都是相对的和暂时的，它只能在一定条件下才能保持。当外界条件变化时，化学反应从原来的平衡状态转变到新的平衡状态的过程叫化学平衡的移动(shift of chemical equilibrium)。这里主要讨论浓度、压力、温度对化学平衡移动的影响。

1. 浓度对化学平衡的影响

对于一个化学反应



$$aA(aq)+bB(aq)\rightleftharpoons cC(aq)+dD(aq)$$

在温度一定的条件下，增加反应物浓度，设反应商 Q：

$$Q=\frac{\left(\frac{C_C}{c^{\ominus}}\right)^c\cdot\left(\frac{C_D}{c^{\ominus}}\right)^d}{\left(\frac{C_A}{c^{\ominus}}\right)^a\cdot\left(\frac{C_B}{c^{\ominus}}\right)^b} \tag{3-17}$$

式中：C_A, C_B, C_C, C_D 为任意条件下的浓度。

$Q<K^{\ominus}$　正向移动

$Q>K^{\ominus}$　逆向移动

$Q=K^{\ominus}$　平衡状态

在本例中，如果此时 $Q<K^{\ominus}$，为了达到平衡（$Q=K^{\ominus}$），则必须减少反应物浓度（或增大生成物浓度）。因此平衡向正反应方向移动；若增加了生成物浓度（或减少了反应物浓度），则此时 $Q>K^{\ominus}$，平衡体系必须向逆反应方向移动，才能使生成物浓度减少（或使反应物浓度增加），才能使 Q 重新等于 $K^{\ominus}$；当 $Q=K^{\ominus}$时，平衡维持，反应物和生成物浓度都保持不变。

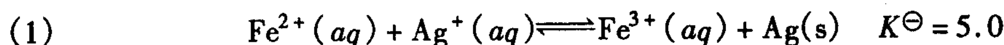
［例 3-11］　反应 $Fe^{2+}(aq)+Ag^{+}(aq)\rightleftharpoons Fe^{3+}(aq)+Ag(s)$在 25℃时平衡常数为5.0，$AgNO_3$ 和 $Fe(NO_3)_2$ 的起始浓度为 0.10 mol·L^{-1}，$Fe(NO_3)_3$ 的起始浓度为 0.010 mol·L^{-1}。求：

(1) 平衡时 Ag^{+}，Fe^{2+}，Fe^{3+} 的平衡浓度和 Ag^{+} 的转化率。

(2) 如保持 Ag^{+} 和 Fe^{3+} 浓度不变，向已达平衡的体系中加入 Fe^{2+}，使 $c_{Fe^{2+}}$变为0.30 mol·L^{-1}，求 Ag^{+} 在新的条件下的转化率为多少？

解：

(1)



$$Fe^{2+}(aq)+Ag^{+}(aq)\rightleftharpoons Fe^{3+}(aq)+Ag(s)\quad K^{\ominus}=5.0$$

	Fe^{2+}	Ag^{+}	Fe^{3+}
c_0/mol·L^{-1}	0.10	0.10	0.010
c_{eq}/mol·L^{-1}	$0.10-x$	$0.10-x$	$0.10+x$

$$K^{\ominus}=\frac{\left(\frac{c_{Fe^{3+}}}{c^{\ominus}}\right)}{\left(\frac{c_{Fe^{2+}}}{c^{\ominus}}\right)\cdot\left(\frac{c_{Ag^{+}}}{c^{\ominus}}\right)}=\frac{0.010+x}{(0.10-x)^2}=5.0$$

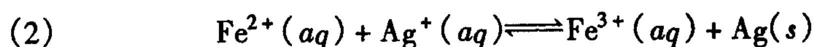
$$x=0.021\text{mol·L}^{-1}$$

$$c_{Fe^{2+}}=c_{Ag^{+}}=0.10-0.021=0.080\text{mol·L}^{-1}$$

$$c_{Fe^{3+}}=0.010+0.021=0.031\text{mol·L}^{-1}$$

$$a_{Ag^{+}}=\frac{0.021}{0.10}=21\%$$

(2)



$$Fe^{2+}(aq)+Ag^{+}(aq)\rightleftharpoons Fe^{3+}(aq)+Ag(s)$$

	Fe^{2+}	Ag^{+}	Fe^{3+}
c_0/mol·L^{-1}	0.30	0.10	0.010
c_{eq}/mol·L^{-1}	$0.30-y$	$0.10-y$	$0.010+y$

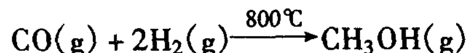
$$K^{\ominus}=\frac{(0.010+y)}{(0.30-y)(0.10-y)}=5.0$$

$$y = 0.051\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$a_{Ag^+} = \frac{0.051}{0.10} = 51\%$$

2. 压力变化对化学平衡的影响

压力对平衡的影响主要是指对有气体参加的反应而言。压力增大，等于增加物质的浓度，所以对平衡有影响。例如工业上用水煤气来合成甲醇：



$$CO(g) + 2H_2(g) \xrightarrow{800℃} CH_3OH(g)$$

对于这个平衡，反应之前反应物的总“物质的量”为 3mol，反应后产生的“物质的量”为 1mol。所以反应前后物质的量有改变。在 800℃下，反应达到平衡时的方程式为：

$$K_p^{\ominus} = \frac{\left(\frac{p_{CH_3OH}}{p^{\ominus}}\right)}{\left(\frac{p_{CO}}{p^{\ominus}}\right)\left(\frac{p_{H_2}}{p^{\ominus}}\right)^2}$$

如果将这平衡体系的压力增加一倍，则反应物和产物的分压都增大，其结果是式中右边的比值将变小。显然，原有的平衡被破坏了。但体系总是自动趋向于平衡的，为了建立新的平衡，上式的分子必须增加，分母必须减小，这样才能使在新压力条件下的常数仍等于 $K^{\ominus}$。这就意味着反应继续向生成 CH_3OH 的方向进行。即 p_{CH_3OH}增加，p_{CO}和 p_{H_2}减小。

3. 温度对化学平衡的影响

浓度和压力对化学平衡的影响是通过改变体系的组成使 Q 改变，而 $K^{\ominus}$并不改变，此时，$Q \neq K^{\ominus}$，使平衡发生移动。而温度对化学平衡的影响与前两者截然不同，温度改变导致发生变化，从而使平衡发生移动。

平衡常数 $K^{\ominus}$与浓度（或压力）无关，而与温度有关，主要是与化学反应的热效应有关。如果某一反应是放热反应（$\Delta H < 0$），则温度升高时 $K^{\ominus}$减少，$Q > K^{\ominus}$，平衡向逆反应方向移动；如果某一反应是吸热反应（$\Delta H > 0$），则温度升高时 $K^{\ominus}$增加，$Q < K^{\ominus}$，平衡向正反应方向移动。总之，升高温度，平衡向吸热反应方向移动，降低温度，平衡向放热反应方向移动。

4. 催化剂与化学平衡的关系

催化剂只能加快体系达到平衡的时间，而不能改变体系的平衡组成，因而催化剂对化学平衡移动没有影响。

5. 平衡移动原理

综上所述，由浓度、压力、温度对平衡的影响可知：体系处于平衡时，如果增加反应物的浓度，反应就向正反应方向（减少这一增加的方向）移动；如果增加体系的总压力（不包括惰性气体），体系就向气体分子数减少的方向（降低体系总压的方向）移动；如果升高体系的温度，体系就向吸热反应方向（降低温度的方向）移动。以上这些结论，可用一条普遍的规律来表示：假如改变影响平衡体系的条件之一，如温度、压力或浓度，平衡就向着能减弱这个变化的方向移动，这一平衡移动原理叫做吕·查德里原理。

吕·查德里原理可以用来判断平衡移动的方向，适用于所有的动态平衡（如相平衡

等)，但它只能用于已达到平衡的体系，而不适用于尚未达到平衡的体系。

习 题

1. 已知浓盐酸的相对密度为 1.19，其中含 HCl 约为 37%，求其浓度。如欲配制 1L0.15mol·L^{-1}HCl 溶液，应取这种浓盐酸多少 mL?

2. 浓硫酸的相对密度为 1.84，其中 H_2SO_4 含量约为 96%。如欲配制 1L 0.205mol·L^{-1}H_2SO_4 溶液，应取这种浓硫酸多少 mL?

3. 有一 NaOH 溶液，其浓度为 0.5450 mol·L^{-1}，取该溶液 100.0mL，需加水多少 mL 才能配成 0.5000mol·L^{-1}的溶液?

4. 欲配制 0.5000mol·L^{-1}盐酸溶液，现有 0.4920mol·L^{-1}盐酸溶液 1000mL，应加入 1.021mol·L^{-1}盐酸溶液多少 mL?

5. 中和下列碱溶液，需要多少 mL 0.2250mol·L^{-1} H_2SO_4 溶液?

(1) 23.52mL 0.2050mol·L^{-1}$Ba(OH)_2$ 溶液；

(2) 28.17mL 0.3855mol·L^{-1}KOH 溶液。

6. 计算下列溶液的滴定度，以 g·mL^{-1}表示。

(1) 0.2015mol·L^{-1}HCl 溶液，用来测定 $Ca(OH)_2$，NaOH；

(2) 0.1732mol·L^{-1}NaOH 溶液，用来测定 $HClO_4$，CH_3COOH。

7. 某气缸中有气体 1.20L，在 97.3kPa 下气体从环境吸收了 800J 的热量后，在恒压下体积膨胀到 1.50L，试计算系统的内能变化 ΔU。

8. 在 0℃，101.325kPa 压力下，取体积为 1.00L 的 CH_4 和 1.00L 的 CO 分别燃烧。计算在 25℃，101.325kPa 下它们的热效应(所需数据可查书末附录)。

9. 由书末附录中查出 298K 时有关的 $\Delta H_f^\ominus$，计算下列反应的 $\Delta H_{298}^\ominus$各是多少?

(1) $N_2H_4(l) + O_2(g) = N_2(g) + 2H_2O(l)$

(2) $H_2O(l) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(g)$

(3) $H_2O_2(g) = H_2O_2(l)$

不查表，根据上述三个反应的 $\Delta H_{298}^\ominus$，计算下列反应 $N_2H_4(l) + 2H_2O(l) = N_2(g + 4H_2O(l)$的 $\Delta H_{298}^\ominus$。

10. 计算：

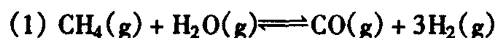
(1) 已知 298K 时，$CaO(s) + CO_2(g) \longrightarrow CaCO_3(s)$　$\Delta H^\ominus = -178.26kJ\cdot mol^{-1}$，求 $CaCO_3(s)$的 $\Delta H_f^\ominus$。

(2) 已知 298K 时，$\Delta H_f^\ominus(CaC_2,s) = -62.8kJ\cdot mol^{-1}$；$CaC_2(s) + \frac{5}{2}O_2(g) \longrightarrow CaCO_3(s) + CO_2(g)$ $\Delta H^\ominus = -1537.61kJ\cdot mol^{-1}$；求 $CaCO_3(s)$的 $\Delta H_f^\ominus$。

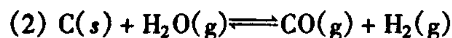
11. 已知：$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O$；$H_2O(l)$ $\Delta H_f^\ominus = -286kJ\cdot mol^{-1}$的；H—H 的键能 = +436kJ·mol^{-1}；O—O 的键能 = +498kJ·mol^{-1}；$H_2O(g) = H_2O(l)$　$\Delta H^\ominus = -42kJ\cdot mol^{-1}$；试计算 O—H 的键能。

12. 试由下列数据计算 N—H 键能和 $H_2N—NH_2$ 中 N—N 键能。已知 $NH_3(g)$的 $\Delta H_f^\ominus = -46kJ\cdot mol^{-1}$，$H_2N—NH_2$ 的 $\Delta H_f^\ominus = +95kJ\cdot mol^{-1}$，H—H 的键能 = +436kJ·mol^{-1}，N≡N 的键能 = +946kJ·mol^{-1}。

13. 写出下列反应的标准平衡常数表达式：



(1) $CH_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + 3H_2(g)$



(2) $C(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$

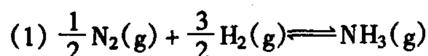
(3) $2MnO_4^-(aq) + 5H_2O_2(aq) + 6H^+(aq) \rightleftharpoons 2Mn^{2+}(aq) + 8H_2O(l)$

14. 如将 1.00mol SO_2 和 1.00mol O_2 的混合物在 600℃和 101.325kPa 下缓慢通过 V_2O_5 催化剂，使生成 SO_3，达到平衡后（设压力不变），测得混合物中剩余的氧气为 0.615mol，试计算 $K^{\ominus}$。

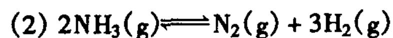
15. 可逆反应 $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ 在 700℃时为 54.2。如反应开始时 H_2 和 I_2 的物质的量都是 1.00mol，求达到平衡时各物质的分压及 I_2 的转化率。如 H_2 的物质的量增加为 1.214mol。此时 I_2 的总转化率为多少？

16. 在 1L 容器中含有 N_2，H_2 和 NH_3 的平衡混合物，其中 N_2 0.30mol，H_2 0.40mol，NH_3 0.10mol。如果温度保持不变，需往容器中加入多少摩尔的 H_2，才能使 NH_3 的平衡分压增大一倍？

17. 合成氨反应：$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$，在 30.4MPa，500℃时，$K^{\ominus}$为 0.78×10^{-4}。计算下列反应的 $K^{\ominus}_{NH_3}$。

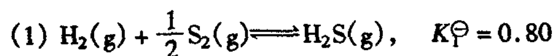


(1) $\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g)$

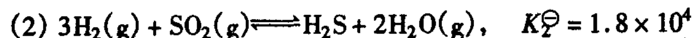


(2) $2NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3H_2(g)$

18. 已知下列反应在 1300K 时的平衡常数：



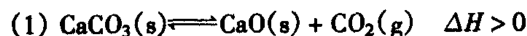
(1) $H_2(g) + \frac{1}{2}S_2(g) \rightleftharpoons H_2S(g)$，　$K_1^{\ominus} = 0.80$



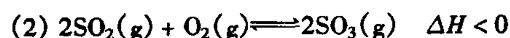
(2) $3H_2(g) + SO_2(g) \rightleftharpoons H_2S + 2H_2O(g)$，　$K_2^{\ominus} = 1.8 \times 10^4$

计算反应 $4H_2(g) + 2SO_2(g) \rightleftharpoons S_2(g) + 4H_2O(g)$在 1300K 时的平衡常数 $K^{\ominus}$。

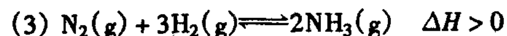
19. 在下列平衡体系中，要使反应向正方向移动，可采用哪些方法？并指出所采用的方法对 $K^{\ominus}$值有何影响？怎样影响（变大或变小）？



(1) $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$　$\Delta H > 0$



(2) $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$　$\Delta H < 0$



(3) $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$　$\Delta H > 0$

第4章 酸碱反应

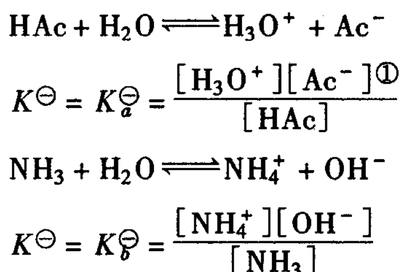
4.1 弱电解质的电离平衡

电解质水溶液都能导电，不同电解质的水溶液导电能力相差很大，其主要原因之一是它们在水溶液中的电离程度差别很大。强电解质在水中完全电离，弱电解质则部分电离。

4.1.1 电离平衡

1. 弱电解质的电离平衡常数

弱电解质在水溶液中自发地离解为带电离子的过程称为电离。弱电解质的电离是可逆的，即分子可电离成离子，而离子又可重新结合成分子，因此弱电解质的电离过程是可逆过程，最终必将达到一个动态平衡，称为电离平衡，电离平衡也是化学平衡，可用化学平衡式表达。例如一元弱酸（如醋酸 HAc）和一元弱碱（如氨 NH_3）水溶液的电离平衡式分别为：



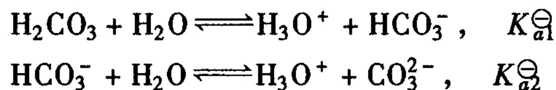
$$HAc + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Ac^-$$

$$K^{\ominus} = K_a^{\ominus} = \frac{[H_3O^+][Ac^-]}{[HAc]}\text{①}$$

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$$K^{\ominus} = K_b^{\ominus} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

式中：$K^{\ominus}$称为电离平衡常数，也称离解常数，并将弱酸或弱碱的电离常数记为 $K_a^{\ominus}$ 或 $K_b^{\ominus}$。多元弱酸或多元弱碱是分步电离的，为区别其分步电离平衡常数，一般以 $K_{a1}^{\ominus}$，$K_{a2}^{\ominus}$ …或 $K_{b1}^{\ominus}$，$K_{b2}^{\ominus}$…等表示。如二元弱酸（H_2CO_3）的电离：



$$H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCO_3^-, \quad K_{a1}^{\ominus}$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CO_3^{2-}, \quad K_{a2}^{\ominus}$$

2. 水的电离平衡

水本身也是一个弱电解质，其电离平衡如下：

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K^{\ominus} = [H^+][OH^-]/[H_2O]$$

25℃时水的电离平衡常数 $K^{\ominus} = 1.61 \times 10 - 16$。可见水的电离程度是非常小的，水的浓度$[H_2O]$可看成一个常数（25℃时为 $55.33 mol \cdot L^{-1}$），它与电离平衡合并为一起后，称为水的离子积常数，以 K_w 表示：

---

① 在标准平衡常数表达式中，为了讨论问题时方便，将 $c^{\ominus}$省略不写。其次在化学中，物质 B 的浓度除了可以用符号 c_B 表示外，还可以用符号[B]表示。另外，水合质子 H_3O^+有时在书写时可以简化为 H^+。

$$K_w^\ominus = K^\ominus[H_2O] = [H^+][OH^-] \tag{4-1}$$

由于平衡常数与温度有关,所以水的离子积常数 $K_w^\ominus$ 也随温度而变,如表 4-1 所示。

表 4-1　不同温度时水的离子积常数 $K_w^\ominus$

t℃	$K_w^\ominus$	中性点 pH（或 pOH）	t℃	$K_w^\ominus$	中性点 pH（或 pOH）
0	0.11×10^{-14}	7.48	32	1.70×10^{-14}	6.29
5	0.17×10^{-14}	7.38	35	2.09×10^{-14}	6.84
10	0.30×10^{-14}	7.27	38	2.57×10^{-14}	6.80
15	0.46×10^{-14}	7.17	40	2.95×10^{-14}	6.77
18	0.60×10^{-14}	7.11	50	5.50×10^{-14}	6.83
20	0.69×10^{-14}	7.08	60	9.55×10^{-14}	6.51
22	0.31×10^{-14}	7.05	70	15.8×10^{-14}	6.40
25	1.00×10^{-14}	7.00	80	25.1×10^{-14}	6.30
28	1.29×10^{-14}	6.95	90	38.0×10^{-14}	6.21
30	1.48×10^{-14}	6.92	100	55.0×10^{-14}	6.13

对纯水来说,由于水电离后的 H^+ 离子浓度与 OH^- 离子浓度相等,即

$$[H^+] = [OH^+] = \sqrt{K_w^\ominus}$$

取负对数,分别以 pH 和 pOH 表示,得

$$pH = pOH = 7.00$$

$$pH + pOH = 14.00 \tag{4-2}$$

应当指出：

① 水溶液中单独的 H^+ 离子是不存在的,常以 H_3O^+ 水合离子形式存在。为简便起见,仍然写作 H^+ 形式。

② 凡是水溶液,不管是酸、碱、盐的水溶液,都存在如式(4-1)所示的平衡关系。记住这一点,对今后处理各种平衡关系很有用。

4.1.2 电离度

弱电解质的 $K_a^\ominus$ 或 $K_b^\ominus$ 的大小代表了弱电解质的电离程度的大小,但有时也用电离度表示电离程度的大小。电离度 α 就是电解质在溶液达到平衡时的电离百分率,即

$$\alpha = \frac{\text{已电离的分子数}}{\text{物质的总分子数}}\times100\% \tag{4-3}$$

假定某弱电解质(MA)的浓度为 c mol·L^{-1},则

$$MA \rightleftharpoons M^+ + A^-$$

平衡时浓度：　　$c-c\alpha$　　$c\alpha$　　$c\alpha$

$$K^\ominus = \frac{c\alpha\cdot c\alpha}{c-c\alpha} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$$

$$\alpha = \sqrt{(1-\alpha)K^{\ominus}/c}$$

对于一些电离度很小的弱电解质,因为 $1-\alpha \approx 11$,所以

$$\alpha = \sqrt{K^{\ominus}/C} \tag{4-4}$$

此式表明,弱电解质的电离度与$\sqrt{K^{\ominus}}$成正比,而与$\sqrt{c}$而成反比。

4.1.3 同离子效应和盐效应

取两支试管,分别加入 10mL 0.5mol·L^{-1}HAc 溶液和 2 滴甲基橙指示剂,试管中溶液呈红色,说明溶液为酸性。在其中一试管中加少量固体 NaAc,边振荡边和另一试管比较,发现加了固体 NaAc 的试管的红色渐褪,最后变成黄色,甲基橙在酸中为红色,在微酸和碱中为黄色。实验表明,HAc 溶液因加入 NaAc 后,酸性逐渐降低了。这里因为 HAc-NaAc 溶液中存在着下列电离平衡

$$HAc \rightleftharpoons H^+ Ac^- \quad (a)$$

$$NaAc \longrightarrow Na^+ + Ac^- \quad (b)$$

由于 NaAc 完全电离为 Na^+ 和 Ac^-,使溶液中 Ac^- 的总浓度增加,(a)式电离平衡向左移动,结果 HAc 浓度增大,H^+ 的浓度减小,即 HAc 电离度 α 降低了。

这种由于在弱电解质中加入一种含有相同离子的强电解质后,使电离平衡发生移动,降低弱电解质电离度的作用,称为同离子效应。

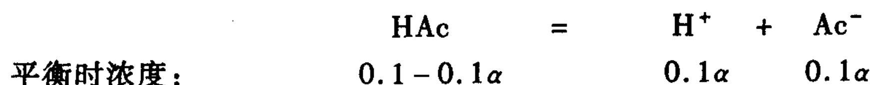
若在 HAc 溶液中加入不含相同离子的强电解质(如 NaCl)时,由于溶液中离子间的相互牵制作用增强,Ac^- 和 H^+ 结合成分子的机会减少,分子化的速度减小,故表现为 HAc 的电离度 α 略有所增高,这种效应称为盐效应。

在发生同离子效应的同时,必伴随着盐效应的发生,但同离子效应影响大得多,在一般情况下,如不考虑盐效应,也不会发生太大误差。

[例 4-1] 比较 1L 0.1mol·L^{-1}HAc 溶液和其中同时含有 0.1 mol·L^{-1}NaAc 溶液的电离度大小(已知电离平衡常数 $K_a^{\ominus} = 10^{-4.74}$)。

解:

(1) 纯 HAc 溶液的电离度



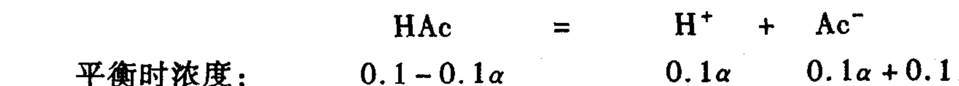
$$HAc \quad = \quad H^+ \quad + \quad Ac^-$$

平衡时浓度: $\quad 0.1-0.1\alpha \quad\quad 0.1\alpha \quad\quad 0.1\alpha$

即:
$$\frac{(0.1\alpha)(0.1\alpha)}{0.1-0.1\alpha} = 10^{-4.74}$$

解得
$$\alpha = 1.3\%$$

(2) HAc 溶液中同时含有 NaAc(完全电离)时的电离度



$$HAc \quad = \quad H^+ \quad + \quad Ac^-$$

平衡时浓度: $\quad 0.1-0.1\alpha \quad\quad 0.1\alpha \quad\quad 0.1\alpha+0.1$

即:
$$\frac{(0.1\alpha)(0.1\alpha+0.1)}{0.1-0.1\alpha} = 10^{-4.74}$$

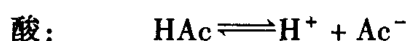
解得
$$\alpha = 0.018\%$$

可见,由于有 NaAc 存在时的同离子效应,使得 HAc 的电离度由 1.3%降为 0.018%,

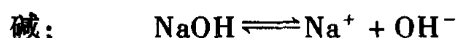
大约降低了 70 倍。

4.2 酸碱平衡的理论基础

根据酸碱电离理论,电解质离解时所生成的阳离子全部是 H^+ 的是酸;离解时所生成的阴离子全部是 OH^- 的是碱。例如

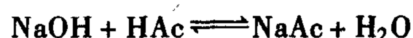


酸: $HAc \rightleftharpoons H^+ + Ac^-$



碱: $NaOH \rightleftharpoons Na^+ + OH^-$

酸碱发生中和反应生成盐和水:

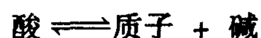


$$NaOH + HAc \rightleftharpoons NaAc + H_2O$$

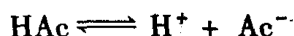
但电离理论有一定局限性,它只适用于水溶液,不适用于非水溶液,而且也不能解释有的物质(如 NH_3)不含有 OH^- 但却具有碱性的事实。

4.2.1 酸碱质子理论

酸碱质子理论认为:凡是能给出质子(H^+)的物质是酸;凡是能接受质子(H^+)的物质是碱,它们之间的关系可用下式表示:



$$酸 \rightleftharpoons 质子 + 碱$$



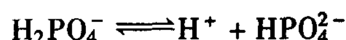
例如 $HAc \rightleftharpoons H^+ + Ac^-$

上式中的 HAc 是酸,它给出质子后,剩下的 Ac^- 对质子具有一定的亲和力,能接受质子,因而 Ac^- 是一种碱。这种因一个质子的得失而相互转变的每一对酸碱称为共轭酸碱对。因此酸碱也可以认为是同一物质在质子得失过程中的不同状态。下面再举数例:

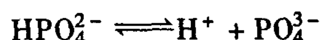
$$HClO_4 \longrightarrow H^+ + ClO_4^-$$

$$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$$

$$NH_4^+ \rightleftharpoons H^+ + NH_3$$

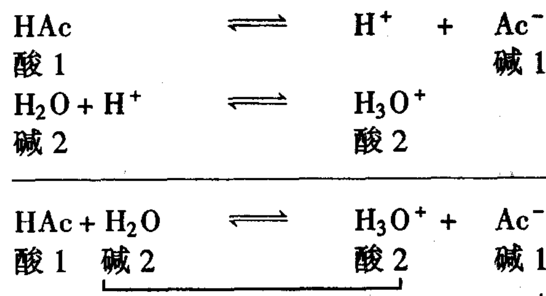


$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$$



$$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$$

可见酸碱可以是阳离子或阴离子,也可以是中性分子。上述反应称为酸碱半反应,它们和氧化还原反应中的半电池反应相类似。由于质子的半径极小,电荷密度极高,不可能在水溶液中独立存在(或者说只能瞬间存在),因此上述酸碱半反应在溶液中不能单独进行,而当一种酸给出质子时,溶液中必定有一种碱来接受质子。例如 HAc 在水溶液中离解时,作为溶剂的水就是接受质子的碱,它们的反应如下:

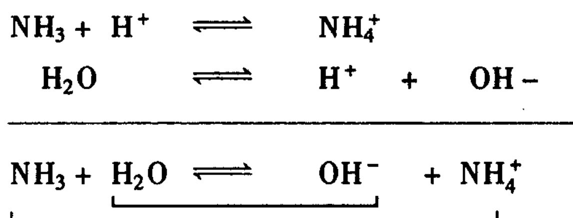


$$\underset{酸1}{HAc} \rightleftharpoons H^+ + \underset{碱1}{Ac^-}$$

$$\underset{碱2}{H_2O + H^+} \rightleftharpoons \underset{酸2}{H_3O^+}$$

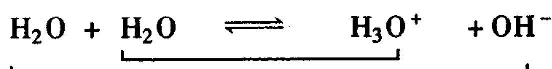
$$\underset{酸1}{HAc} + \underset{碱2}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{酸2}{H_3O^+} + \underset{碱1}{Ac^-}$$

同样,碱在水溶液中接受质子的过程,也必须有溶剂水分子参加。例如



因此酸碱反应的实质是两个共轭酸碱对相互作用的结果,在两个共轭酸碱对之间有质子的转移。作为溶剂的水,在 HAc 溶液中起了碱的作用,而在 NH_3 溶液中却起了酸的作用。这说明水是一种两性溶剂。

由于水分子的两性作用,一个水分子可以从另一个水分子夺取质子而形成 H_3O^+ 和 OH^- 即:



水分子之间存在着质子的传递作用,称为水的质子自递作用。这个作用的平衡常数称为水的质子自递常数,即

$$K_w^\ominus = [H_3O^+][OH^-]$$

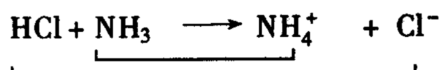
水合质子 H_3O^+ 也常简写作 H^+,因此

$$K_w^\ominus = [H^+][OH^-]$$

这个常数就是水的离子积,在 25℃时等于 10^{-14}。

$$K_w^\ominus = 10^{-14} \qquad pK_w^\ominus = 14$$

根据质子理论,酸碱的中和反应也是一种质子的转移过程,例如



反应的结果是各反应物转化为它们各自的共轭酸或共轭碱,因此不存在“盐”这个概念,但习惯上还是要用到“盐”这个名词。

盐的水解过程也是质子的转移过程,它们和酸碱离解过程在本质上是相同的,例如

总之,各种酸碱反应过程都是质子转移过程,因此运用质子理论就可以找出各种酸碱反应的共同基本特征。

现在以共轭酸碱对 HAc 和 Ac^- 为例来说明共轭酸碱对的常数的关系。

$$HAc + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Ac^- \qquad K_a^\ominus = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]}$$

$$Ac^- + H_2O \rightleftharpoons HAc + OH^- \qquad K_b^\ominus = \frac{[HAc][OH^-]}{[Ac^-]}$$

$$K_a^\ominus K_b^\ominus = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]} \cdot \frac{[HAc][OH^-]}{[Ac^-]} = [H^+][OH^-]$$

所以

$$K_a^\ominus K_b^\ominus = K_w^\ominus \tag{4-5}$$

这就是一元共轭酸碱对的 $K_a^\ominus$ 和 $K_b^\ominus$ 关系式,对于多元酸或多元碱来说,有如下的共

轭关系式：

二元酸碱：

$$K_{a1}^{\ominus}K_{b2}^{\ominus}=K_{a2}^{\ominus}K_{b1}^{\ominus}=K_{w}^{\ominus}$$

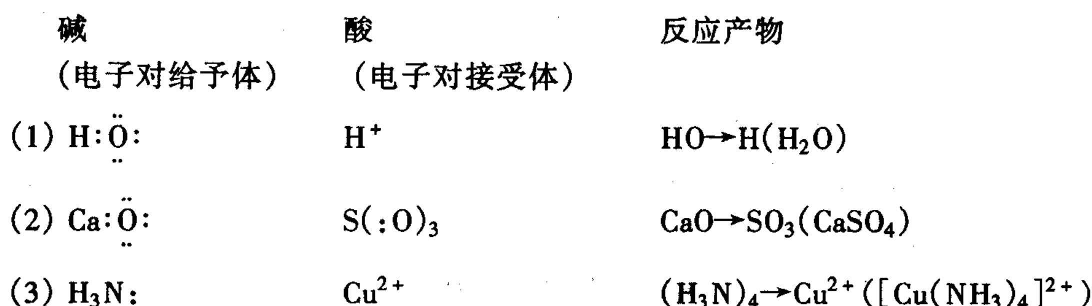
三元酸碱：

$$K_{a1}^{\ominus}K_{b3}^{\ominus}=K_{a2}^{\ominus}K_{b2}^{\ominus}=K_{a3}^{\ominus}K_{b1}^{\ominus}=K_{w}^{\ominus}$$

应当强调指出，只有“同一对共轭酸碱对”才有这种关系式。

4.2.2 酸碱电子理论

任何分子、基团或离子，只要含有电子结构未饱和的原子可以接受外来的电子对，就称之为酸，又称为电子对接受体。凡含有可以给予电子对的分子、基团或离子皆称为碱，又称电子对给予体。酸碱反应的实质是形成配位键产生酸碱配合物。例如：



碱 （电子对给予体）	酸 （电子对接受体）	反应产物
(1) $H:\ddot{\underset{..}{O}}:$	H^+	$HO\rightarrow H(H_2O)$
(2) $Ca:\ddot{\underset{..}{O}}:$	$S(:O)_3$	$CaO\rightarrow SO_3(CaSO_4)$
(3) $H_3N:$	Cu^{2+}	$(H_3N)_4\rightarrow Cu^{2+}([Cu(NH_3)_4]^{2+})$

例(1)是质子理论的典型例子。实际上质子理论只是电子理论中的一种特例，电子理论包括了许多不含质子的体系，如例(2)和例(3)二例按照电子理论也同样属于酸碱反应。电子理论摆脱了体系必须具有某种离子或元素和溶液的限制，而立足于物质的普遍组分，故较为全面。

电子理论的酸碱包括的物质种类是极为广泛的，远非其他酸碱理论所及，这个理论是由路易斯首先提出的，所以电子理论的酸和碱称为路易斯酸和路易斯碱。

4.2.3 酸碱的强弱

酸碱的强弱取决于物质给出质子或接受质子能力的强弱。给出质子的能力愈强，酸性就愈强；反之就愈弱。同样，接受质子的能力愈强，碱性就愈强；反之就愈弱。

在共轭酸碱对中，如果酸愈易给出质子，酸性愈强，则其共轭碱对质子的亲和力就愈弱，就愈不容易接受质子，碱性就愈弱。例如 $HClO_4$、HCl 都是强酸，它们的共轭碱 ClO^4、Cl^-都是弱碱。反之，酸愈弱，则其共轭碱就愈容易接受质子，因而碱性就愈强。例如 NH_4^+、HS^-等是弱酸，它们的共轭碱 NH_3 是较强的碱，S^{2-}是强碱。

各种酸碱的离解常数 $K_a^{\ominus}$ 和 $K_b^{\ominus}$ 的数值大小定量地说明了各种酸碱的强弱程度。

例如 HCl 在水溶液中，它的质子完全转移给水分子，$K_a^{\ominus}$ 很大。$HCl + H_2O\rightarrow H_3O^+ + C1^-$，它的共轭碱 $C1^-$几乎没有从 H_2O 中取得质子转化为 HCl 的能力，Cl^-是一种极弱的碱，它的 $K_b^{\ominus}$ 几乎测定不出来。

又如：

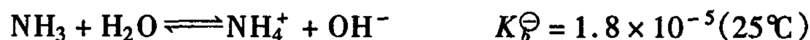
$$HAc + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Ac^- \qquad K_a^{\ominus}=1.8\times10\ -5(25℃)$$

HAc 的共轭碱 Ac^-的离解常数 $K_b^{\ominus}$ 为：

$$Ac^- + H_2O \rightleftharpoons HAc + OH^- \qquad K_b^{\ominus}=5.6\times10\ -10(25℃)$$

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NH_3 \qquad K_a^{\ominus} = 5.6 \times 10^{-10}(25℃)$$

NH_4^+ 的共轭碱 NH_3 的离解常数 $K_b^{\ominus}$ 为：



$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad K_b^{\ominus} = 1.8 \times 10^{-5}(25℃)$$

从以上可以看出，三种酸的强度顺序为：

$$HCl > HAc > NH_4^+$$

而它们共轭碱的强度恰好相反，即

$$NH_3 > Ac^- > Cl^-$$

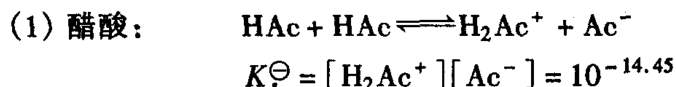
这就定量地说明，酸愈强，其共轭碱愈弱；而酸愈弱，它的共轭碱愈强。

4.2.4 非水溶剂中的酸碱强弱

水是最常用的溶剂，酸碱反应一般都在水溶液中进行。作为物质的溶剂还有很多，例如甲醇、乙醇、乙酸、乙二胺等极性溶剂，以及乙醚、四氯化碳、苯等非极性溶剂。水既能给出质子，又能接受质子，并且能力相当，所以水是一种很好的两性溶剂。乙酸也是两性溶剂，但它给出质子的能力比接受质子的能力要大得多，因而容易溶解碱性物质，而乙二胺则很容易溶解酸性物质。故常将乙酸之类的溶剂称为酸性溶剂；乙二胺之类则称为碱性溶剂。

根据酸碱质子理论，仅在溶剂分子之间发生的质子传递作用称为溶剂的质子自递反应，不同的溶剂其质子自递常数 $K_s^{\ominus}(25℃)$是不同的。如：

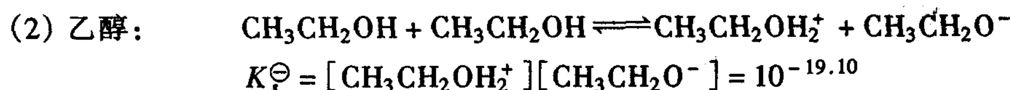
(1) 醋酸：



$$HAc + HAc \rightleftharpoons H_2Ac^+ + Ac^-$$

$$K_s^{\ominus} = [H_2Ac^+][Ac^-] = 10^{-14.45}$$

(2) 乙醇：



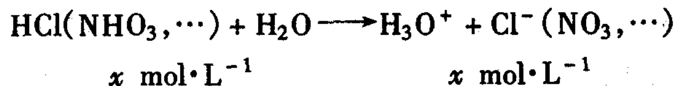
$$CH_3CH_2OH + CH_3CH_2OH \rightleftharpoons CH_3CH_2OH_2^+ + CH_3CH_2O^-$$

$$K_s^{\ominus} = [CH_3CH_2OH_2^+][CH_3CH_2O^-] = 10^{-19.10}$$

物质的酸碱强弱由其在溶剂中的离解常数大小决定。而物质离解常数的大小不仅与物质的本质有关，也和溶剂的性质有关，这种情况在非水溶剂中更为明显。

同一种酸，溶解在不同的溶剂中时，这种酸的强度将不相同，例如苯甲酸在水中是较弱的酸，而在乙二胺中就是较强的酸；又如苯酚在水中是极弱的酸，不能用标准碱溶液直接滴定，而在乙二胺中苯酚却可以直接滴定，这说明苯酚在乙二胺中的酸度增加了。又如 NH_3 的水溶液表现为弱碱性，但 NH_3 的甲酸溶液的碱性要强得多，这是因为甲酸比水更易失去质子。

某些物质的酸碱性强弱，在同一种溶剂中分辨不出来。如 HCl、HNO_3、H_2SO_4、$HClO_4$ 的水溶液都呈现强酸性，这是因为水几乎全部把它们的质子接收过来，生成溶剂化的 H_3O^+ 水合质子，即



$$\underset{x\ mol \cdot L^{-1}}{HCl(NHO_3,\cdots)} + H_2O \longrightarrow \underset{x\ mol \cdot L^{-1}}{H_3O^+} + Cl^-(NO_3,\cdots)$$

这种效应称为“拉平效应”，具有这种效应的溶剂(如水)称拉平溶剂。如果将这些酸分别溶于醋酸溶剂中，由于醋酸是一种酸性溶剂，对质子的亲和力较弱，同时由于这四种酸本身给出质子的能力有差别，其酸性强弱就区别出来了，即

$$HClO_4 > H_2SO_4 > HCl > HNO_3$$

这种能区分酸碱强度的作用称“区分效应”，这类溶剂称区分溶剂。溶剂的拉平效应和区分效应并不是绝对的，它与溶剂和溶质本身的酸碱性有关。如水对于 HCl 和 HAc 就是一个区分溶剂，而醋酸对于在水中 $K_b^\ominus$ 小于 10^{-8}以下的一些弱碱来讲又变成拉平溶剂了。

对于非极性溶剂（也称惰性溶剂），由于其本身没有质子的自递作用，所以没有拉平效应。但它们是很好的区分溶剂，因为它们将溶质本身的所谓“固有酸碱性质”保留下来了。

4.3 酸碱溶液中氢离子浓度的计算

水溶液是由溶质和溶剂共同组成的。因此水溶液中 H^+离子的来源有两个：一个是来源于水本身的电离；另一个是来源于溶质（酸或碱）的离解。故计算水溶液中 H^+离子浓度时，应考虑到这两个来源的 H^+离子。

4.3.1 水溶液中酸碱平衡体系的处理方法

通常以三个重要的等衡关系式出发来研究水溶液中的酸碱平衡。

1. 物料等衡式

物料等衡式，亦称物料平衡式或质量平衡式，以 MBE(Mass Balance Equation)表示，它是指在一个化学平衡体系中，某一给定组分的分析浓度（也称物质的量浓度，简称浓度，以符号 c 表示）等于各有关型体平衡浓度之和。

例如，若草酸溶液的浓度为 $c(\mathrm{mol \cdot L^{-1}})$，则其物料等衡式为：

$$c = [H_2C_2O_4] + [HC_2O_4^-] + [C_2O_4^{2-}]$$

2. 电荷等衡式

电荷等衡式亦称电荷平衡式，以 CBE(Charge Balance Equation)表示。根据电中性原则，当某一电解质溶于水后而生成带正、负电荷的离子时，溶液中所有阳离子的浓度乘以各自价数的总和应等于所有阴离子的浓度乘以各自的价数的总和，即溶液是电中性的。对于水溶液中的电荷平衡，还应包括水本身离解所产生的 H^+和 OH^-。

例如，HNO_3 溶液的电荷等衡式为：

$$[H^+] = [NO_3^-] + [OH^-]$$

又如，NaH_2PO_4 溶液的电荷平衡式为：

$$[H^+] + [Na^+] = [H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] + 3[PO_4^{3-}] + [OH^-]$$

3. 质子等衡式

根据酸碱质子理论，酸碱反应达到平衡时，酸失去的质子数等于碱得到的质子数。这种数量关系的数学表达式称为质子等衡式，或称质子条件式，以 PBE(Proton Balance Equation)表示。它是处理酸碱平衡的基本关系式。依据质子等衡式，可得到溶液中 H^+（或 OH^-）浓度与有关组分的关系式。由此关系式即可算出酸碱平衡体系中 H^+的浓度。书写质子等衡式的方法有两种：

(1) 代入法

[例 4-2] 列出浓度为 c 的 KCN 溶液的质子条件式。

解： 首先列出

物料平衡式： $$[HCN]+[CN^-]=K^+=c \qquad (a)$$

电荷平衡式： $$[H^+]+[K^+]=[CN^-]+[OH^-] \qquad (b)$$

将式(a)代入式(b)即得其质子条件式：

$$[H^+]+[HCN]=[OH^-]$$

(2) 图示法

用图示法书写质子等衡式的要点是：

① 选取“基准质子态物质”(或称质子参考水平或零水准)，简称“基准质子态”。

② 根据溶液中酸碱平衡情况，以“基准质子态”物质为基准，将溶液中其他组分与之比较，可知哪些是得质子的，哪些是失质子的，然后绘出得失质子示意图。

③ 由得失质子示意图，写出质子等衡式：

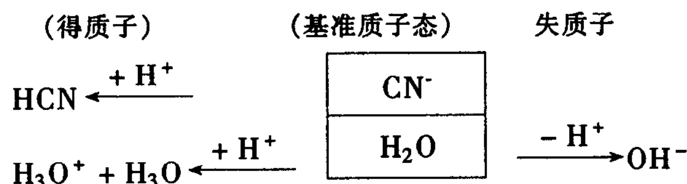
得质子各项相加 = 失质子各项相加

[例 4-3] 写出 KCN 溶液的质子等衡式。

解：

① 溶液中参与质子转移的物质是 CN^- 和 H_2O，它们是“基准质子态”物质。

② 对 CN^- 来说，CN^- 得质子而生成 HCN；对 H_2O 来说，H_2O 既可以得到质子生成 H_3O^+，又可以失去质子生成 OH^-，然后画出方框图和质子得失产物：



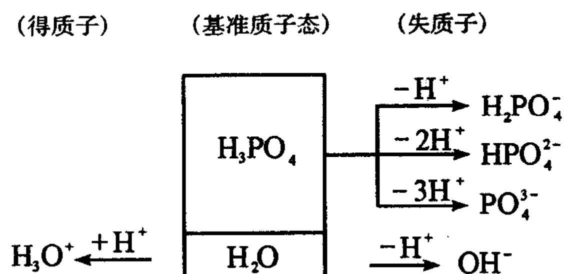
③ 根据示意图，写出 KCN 溶液的质子等衡式：

$$[HCN]+[H_3O^+]=[OH^-]$$

或

$$[H^+]=[OH^-]-[HCN]$$

[例 4-4] 写出 H_3PO_4 溶液的质子等衡式。

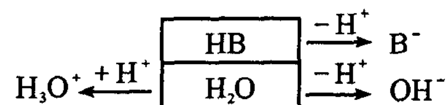


故得质子等衡式为： $[H_3O^+]=[H_2PO_4^-]+2[HPO_4^{2-}]+3[PO_4^{3-}]+[OH]^-$

4.3.2 酸碱溶液中酸碱度的计算

1. 强酸、强碱溶液酸碱度的计算

以强酸 HB 溶液(设其浓度为 c)为例予以讨论:



其质子等衡式为:

$$[H^+]=[B^-]+[OH^-] \tag{4-6}$$
$$[H^+]=c+[OH^-]$$

强酸在水溶液中全部离解,因此:

若 $c \geqslant 1.0\times10^{-6}mol\cdot L^{-1}$,由水离解出来的$[OH^-]$可以忽略不计,故式(4-6)可写成:

$$[H^+]\approx c \tag{4-7}$$

若 $c \leqslant 1.0\times10^{-8}mol\cdot L^{-1}$,溶液中 H^+ 主要来源于水的离解,强酸离解出来的 H^+ 可以忽略,此时,

$$[H^+]\approx[OH^-]=K_w^{\ominus}/[H^+] \tag{4-8}$$
$$[H^+]=\sqrt{K_w^{\ominus}}$$

若 $1.0\times10^{-8}mol\cdot L^{-1}<c<1.0\times10^{-6}mol\cdot L^{-1}$,式(4-6)可写成下式:

$$[H^+]=c+\frac{K_w^{\ominus}}{[H^+]}$$
$$[H^+]^2-[H^+]c-K_w^{\ominus}=0 \tag{4-9}$$
$$[H^+]=\frac{c+\sqrt{c^2+4K_w^{\ominus}}}{2}$$

[例 4-5] 试求 $3.0\times10^{-7}mol\cdot L^{-1}$HCl 溶液的$[H^+]$。

解: 因 $10^{-8}mol\cdot L^{-1}<c<1.0\times10^{-6}mol\cdot L^{-1}$,所以应采用精确公式:

$$[H^+]=\frac{3.0\times10^{-7}+\sqrt{(3.0\times10^{-7})^2+4\times10^{-14}}}{2}=3.3\times10^{-7}mol\cdot L^{-1}$$

对于强碱溶液,其$[OH^-]$的计算与强酸相似。

2. 一元弱酸(碱)溶液酸碱度的计算

(1) 一元弱酸溶液 pH 值的计算

对于浓度为 c 的一元弱酸 HA 溶液,其质子等衡式为。

$$[H^+]=[A^-]+[OH^-]$$
$$[A^-]=[H^+]-\frac{K_w^{\ominus}}{[H^+]} \tag{4-10}$$

由物料平衡得 $c=[HA]+[A^-]$

$$[HA]=c-[A^-]=c-[H^+]+\frac{K_w^{\ominus}}{[H^+]} \tag{4-11}$$

又因 $$K_a^{\ominus}[HA]=[H^+][A^-] \tag{4-12}$$

将式(4－10)和式(4－11)代入式(4－12)得

$$K_a^{\ominus}(c-[H^+]+\frac{K_w^{\ominus}}{[H^+]})=[H^+]([H^+]-\frac{K_w^{\ominus}}{[H^+]}) \tag{4-13}$$

式(4－13)即为计算一元弱酸 H^+ 浓度的精确公式。

讨论：

① 当 $c\cdot K_a^{\ominus}\geqslant 20K_w^{\ominus}$，$\frac{c}{K_a^{\ominus}}<500$ 时，水的离解影响小，式(4－13)中的$\frac{K_w^{\ominus}}{[H^+]}$可以舍去，可得计算一元弱酸 H^+ 浓度的近似公式：

$$[H^+]^2+K_a^{\ominus}[H^+]-K_a^{\ominus}c=0$$

$$[H^+]=\frac{-K_a^{\ominus}+\sqrt{(K_a^{\ominus})^2+4cK_a^{\ominus}}}{2} \tag{4-14}$$

② 当 $c\cdot K_a^{\ominus}\geqslant 20$，$\frac{c}{K_a^{\ominus}}\geqslant 500$ 时，即 $c\geqslant K_a^{\ominus}$，式(4－13)中的$\frac{K_w^{\ominus}}{[H^+]}$可舍去，且 $c-[H^+]\approx c$，则得计算一元弱酸 H^+ 浓度的最简式为：

$$[H^+]=\sqrt{cK_a^{\ominus}} \tag{4-15}$$

③ 当酸极弱或浓度非常稀时，$c\cdot K_a^{\ominus}<20K_w^{\ominus}$，$\frac{c}{K_a^{\ominus}}\geqslant 500$，水的离解不能忽略，则用下列简化式计算一元弱酸的 H^+ 浓度。

$$[H^+]=\sqrt{cK_a^{\ominus}+K_w^{\ominus}} \tag{4-16}$$

[例 4－6]　计算 0.10mol·L^{-1}的 HAc 溶液的 pH 值。

解：　已知 $K_a^{\ominus}=1.8\times10^{-5}$，$c=0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$。因 $c\cdot K_a^{\ominus}=0.10\times1.8\times10^{-5}>20K_w^{\ominus}$，$\frac{c}{K_a^{\ominus}}=\frac{0.10}{1.8\times10^{-5}}>500$，故用最简式计算：

$$[H^+]=\sqrt{cK_a^{\ominus}}=\sqrt{0.10\times1.8\times10^{-5}}=1.34\times10^{-3}(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$$

$$\text{pH}=2.87$$

(2) 一元弱碱溶液 pH 值的计算

对于一元弱碱(B)溶液，计算原理同一元弱酸溶液 pH 值完全相同。各相应的计算公式为

近似式：$c\cdot K_b^{\ominus}\geqslant 20K_w^{\ominus}$，$\frac{c}{K_b^{\ominus}}<500$ 时

$$[OH^-]=\frac{-K_b^{\ominus}+\sqrt{(K_b^{\ominus})^2+4cK_b^{\ominus}}}{2} \tag{4-17}$$

最简式：$c\cdot K_b^{\ominus}\geqslant 20K_w^{\ominus}$，$\frac{c}{K_b^{\ominus}}\geqslant 500$ 时

$$[OH^-]=\sqrt{cK_b^{\ominus}} \tag{4-18}$$

精确式的简化式：$c_b\cdot K_b^{\ominus}<20K_w^{\ominus}$，$\frac{c_b}{K_b^{\ominus}}\geqslant 500$ 时

$$[OH^-]=\sqrt{K_b^{\ominus}\cdot c+K_w^{\ominus}} \tag{4-19}$$

3. 多元酸碱溶液酸碱度的计算

(1) 多元弱酸溶液 pH 值的计算

以二元弱酸 H_2A 为例,其质子等衡式为:

$$[H^+]=[HA^-]+2[A^{2-}]+[OH^-]$$

由于溶液为酸性,所以 $[OH^-]$ 项可略去。再根据 H_2A 两个离解平衡,将上式中的 $[HA^-]$ 和 $[A^{2-}]$ 以 $K_{a1}^{\ominus}$、$K_{a2}^{\ominus}$ 和 $[H^+]$ 的关系式代入上式,整理可得:

$$[H^+]=\frac{K_{a1}^{\ominus}[H_2A]}{[H^+]}\left(1+\frac{2K_{a2}^{\ominus}}{[H^+]}\right) \qquad (4-20)$$

通常二元酸 $K_{a1}^{\ominus} \geqslant K_{a2}^{\ominus}$,所以第二步离解可以忽略,而且 $[H_2A]=c-[H^+]$,于是式(4-20)可写成为:

$$[H^+]^2=K_{a1}^{\ominus}[H^+]-K_{a1}^{\ominus}\cdot c=0$$

$$[H^+]=\frac{-K_{a1}^{\ominus}+\sqrt{(K_{a1}^{\ominus})^2+4K_{a1}^{\ominus}\cdot c}}{2} \qquad (4-21)$$

式(4-21)为计算二元弱酸 $[H^+]$ 的近似公式。与一元弱酸相似,条件是 $c\cdot K_{a1}^{\ominus} \geqslant 20K_w^{\ominus}$,$\frac{c}{K_{a1}^{\ominus}}<500$。

当 $c\cdot K_{a1}^{\ominus} \geqslant 20K_w^{\ominus}$;$\frac{c}{K_{a1}^{\ominus}} \geqslant 500$ 时,则 $[H_2A]=c-[H^+]\approx c$,可得计算二元弱酸 H^+ 浓度的最简式:

$$[H^+]=\sqrt{c\cdot K_{a1}^{\ominus}} \qquad (4-22)$$

[例 4-7] 计算 0.040 $mol\cdot L^{-1}$ H_2CO_3 溶液的 pH 值。

解: $c=0.040mol\cdot L^{-1}$;$K_{a1}^{\ominus}=4.2\times10^{-7}$,因 $c\cdot K_{a1}^{\ominus}>20K_w^{\ominus}$;$\frac{c}{K_{a1}^{\ominus}}>500$,故用最简式(4-22)计算

$$[H^+]=\sqrt{K_{a1}^{\ominus}\cdot c}=\sqrt{4.2\times10^{-7}\times0.040}=1.3\times10^{-4}(mol\cdot L^{-1})$$

$$pH=3.89$$

若用近似式(4-21)计算得

$$[H^+]=\frac{-K_{a1}^{\ominus}+\sqrt{(K_{a1}^{\ominus})^2+4K_{a1}^{\ominus}\cdot c}}{2}$$

$$=\frac{4.2\times10^{-7}+\sqrt{(4.2\times10^{-7})^2+4\times4.2\times10^{-7}\times0.040}}{2}$$

$$=1.3\times10^{-4}(mol\cdot L^{-1})$$

$$pH=3.89$$

所以用最简式计算完全能满足要求。

(2) 多元弱碱溶液 pH 值的计算

在多元弱碱的离解平衡中,也只有第一步的离解才是主要的,具体方法与处理多元弱酸的方法一样,不同的是以 $K_{b1}^{\ominus}$ 代替 $K_{a1}^{\ominus}$,以 $[OH^-]$ 代替 $[H^+]$,可得下式:

$$[OH^-]=\frac{-K_{b1}^{\ominus}+\sqrt{(k_{b1}^{\ominus})^2+4K_{b1}^{\ominus}\cdot c}}{2} \qquad (4-23)$$

$$[OH^-]=\sqrt{c\cdot K_{b1}^{\ominus}} \quad (最简式) \qquad (4-24)$$

式(4－23)和式(4－24)两式的使用条件同式(4－21)和式(4－22)。

[例4－8] 计算0.10mol·L^{-1}Na_2CO_3溶液的pH值。

解: 因CO_3^{2-}的$K_{b1}^{\ominus}=\frac{K_w^{\ominus}}{K_{a2}^{\ominus}}=\frac{1.0\times10^{-14}}{5.6\times10^{-11}}=1.8\times10^{-4}$，$c\cdot K_{b1}^{\ominus}>20K_w^{\ominus}$，$\frac{c}{K_{b1}^{\ominus}}>500$，用最简式计算

$$[OH^-]=\sqrt{K_{b1}^{\ominus}\cdot c}=\sqrt{1.8\times10^{-4}\times0.10}=4.2\times10^{-3}(mol\cdot L^{-1})$$

$$POH=2.38 \qquad PH=11.62$$

4. 两性物质溶液酸度的计算

两性物质是既能给出质子又能接受质子的物质，如$NaHCO_3$、K_2HPO_4、NaH_2PO_4、NH_4Ac等。

以NaHA为例，溶液中的质子等衡式为:

$$[H^+]=[A^{2-}]-[H_2A]+[OH^-]$$

根据H_2A、HA^-的平衡关系可将$K_{a1}^{\ominus}$、$K_{a2}^{\ominus}$代入上式得:

$$[H^+]=\frac{K_{a2}^{\ominus}[HA^-]}{[H^+]}-\frac{[H^+][HA^-]}{K_{a1}^{\ominus}}+\frac{K_w^{\ominus}}{[H^+]}$$

$$[H^+]=\sqrt{\frac{K_{a1}^{\ominus}(K_{a2}^{\ominus}[HA^-]+K_w^{\ominus})}{K_{a1}^{\ominus}+[HA^-]}} \qquad (4-25)$$

讨论:

① 由于$K_{a1}^{\ominus}$和$K_{a2}^{\ominus}$都较小，故$[HA^-]\approx c$，则得计算H^+浓度的精确公式:

$$[H^+]=\frac{\sqrt{K_{a1}^{\ominus}(K_{a2}^{\ominus}\cdot c+K_w^{\ominus})}}{K_{a1}^{\ominus}+c} \qquad (4-26)$$

② 若$K_{a2}^{\ominus}\cdot c\geqslant20K_w^{\ominus}$时，$K_w^{\ominus}$忽略，可得计算$H^+$浓度的近似公式:

$$[H^+]=\sqrt{\frac{K_{a1}^{\ominus}K_{a2}^{\ominus}\cdot c}{K_{a1}^{\ominus}+c}} \qquad (4-27)$$

③ 若$c\gg K_{a1}^{\ominus}$，即$c\geqslant20K_{a1}^{\ominus}$，则$K_{a1}^{\ominus}+c\approx c$，得计算$H^+$浓度的最简式:

$$[H^+]=\sqrt{K_{a1}^{\ominus}K_{a2}^{\ominus}} \qquad 4-28)$$

[例4－9] 计算5.0×10^{-2}(mol·L^{-1})$NaHCO_3$溶液的pH值。

解 已知$K_{a1}^{\ominus}=4.2\times10^{-7}$，$K_{a2}^{\ominus}=5.6\times10^{-11}$，$c=5.0\times10^{-2}$(mol·L^{-1})。由于$c\cdot K_{a2}^{\ominus}>20K_w^{\ominus}$，$c>20K_{a1}^{\ominus}$。用最简式计算

$$[H^+]=\sqrt{K_{a1}^{\ominus}K_{a2}^{\ominus}}=\sqrt{4.2\times10^{-7}\times5.6\times10^{-11}}=4.8\times10^{-9}(mol\cdot L^{-1})$$

$$pH=8.3$$

5. 弱酸及其共轭碱溶液pH值的计算

设弱酸HAc及其共轭碱NaAc的浓度分别为c_a和c_b，溶液的有关等衡式为

物料等衡式：
$$c_a + c_b = [HAc] + [Ac^-] \tag{4-29}$$
电荷等衡式：
$$[Na^+] + [H^+] = [Ac^-] + [OH^-]$$
$$[Ac^-] = c_b + [H^+] - [OH^-] \tag{4-30}$$
将式(4－30)代入式(4－29)得：
$$[HAc] = c_a - [H^+] + [OH^-]$$
由于 HAc 的离解
$$HAc \rightleftharpoons H^+ Ac^-$$
$$[H^+] = K_a^{\ominus}\frac{[HAc]}{[Ac^-]} = K_a^{\ominus}\frac{c_a - [H^+] + [OH^-]}{c_b + [H^+] - [OH^-]} \tag{4-31}$$
式(4－31)为弱酸及其共轭碱溶液$[H^+]$的精确计算公式。

当 $pH < 6$，即$[H^+] \gg [OH^-]$时，则可忽略$[OH^-]$项；当 $pH > 8$，即$[OH^-] \gg [H^+]$时，则可忽略$[H^+]$项，得到计算$[H^+]$的近似公式分别为：
$$[H^+] = K_a^{\ominus}\frac{c_a - [H^+]}{c_b + [H^+]} \tag{4-32}$$
$$[H^+] = K_a^{\ominus}\frac{c_a + [OH^-]}{c_b - [OH^-]} \tag{4-33}$$
当 c_a 和 c_b 均很大，且大于 $20[H^+]$和 $20[OH^-]$时，则计算$[H^+]$的最简式为：
$$[H^+] = K_a^{\ominus}\frac{c_a}{c_b} \tag{4-34}$$
[例 4－10]　10.0 mL 0.20$mol\cdot L^{-1}$的 HAc 溶液与 5.5mL 0.200$mol\cdot L^{-1}$的 NaOH 溶液混合，求该混合溶液的 pH 值。$pK_a^{\ominus} = 4.74$

解： 加入 HAc 的物质的量为：
$$0.200 \times 10.0 \times 10^{-3} = 2.0 \times 10^{-3} mol$$
加入 NaOH 的物质的量为：
$$0.200 \times 5.5 \times 10^{-3} = 1.1 \times 10^{-3} mol$$
反应后生成的 NaAc 的物质的量为 1.1×10^{-3}mol
$$c_b = 1.1 \times 10^{-3}/15.5 \times 10^{-3} = 0.071 mol\cdot L^{-1}$$
剩余的 HAc 的物质的量为
$$2.0 \times 10^{-3} - 1.1 \times 10^{-3} = 0.9 \times 10^{-3} mol$$
$$c_a = 0.9 \times 10^{-3}/15.5 \times 10^{-3} = 0.058 mol\cdot L^{-1}$$
$$[H^+] = K_a^{\ominus}\frac{c_a}{c_b} = 10^{-4.74} \times \frac{0.058}{0.07} = 1.5 \times 10^{-5} mol\cdot L^{-1}$$
$$pH = 4.83$$
由于 $c_a \gg [H^+]$，$c_b \gg [H^+]$，所以采用最简式是允许的。

[例 4－11]　在 NH_3—NH_4Cl 混合溶液中，NH_3 浓度为 0.8 $mol\cdot L^{-1}$，NH_4Cl 浓度为 0.9$mol\cdot L^{-1}$。求该混合溶液的 pH 值。

解： 查表得 NH_3 的 $pK_b^{\ominus} = 4.74$

$$[OH^-]=K_b^{\ominus}\frac{c_b}{c_a}=10^{-4.74}\times\frac{0.8}{0.9}=1.62\times10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$pOH=4.79 \qquad pH=9.21$$

由于 $c_a \gg [OH^-]$，$c_b \gg [OH^-]$，所以采用最简式。

弱酸与其共轭碱、弱碱或与其共轭酸所构成的缓冲溶液，能把 pH 值控制在一定的范围内。由式(4－34)可知缓冲溶液的 pH 值首先取决于 $K_a^{\ominus}$ 的大小，其次取决于共轭酸碱对的浓度比。$K_a^{\ominus}$ 总是常数，所以溶液的 pH 值主要取决于其共轭酸碱对的浓度比。这样就可以根据浓度比值的大小，配制所需要的不同 pH 值的缓冲溶液。如按表(4－2)所示比例配制所需 pH 值的醋酸与醋酸钠缓冲溶液。

表 4－2　酸(HAc)碱(NaAc)浓度与 pH 值的关系

c_a/c_b	1/10	1/1	10/1
pH	5.74	4.74	3.74

缓冲溶液的缓冲能力(或称缓冲容量)是有限度的，加入过量的强酸或强碱会失去溶液的缓冲作用。在组成缓冲溶液的共轭酸碱对的总物质的量的情况下，比值 c_a/c_b 等于 1 时，缓冲能力最大，对外加酸或碱的缓冲能力相同。

6. 弱酸存在形式的浓度计算

在弱酸(碱)平衡体系中，常常同时存在着多种型体，为了使反应进行完全，必须控制有关型体的浓度。在溶液中，酸碱每种型体的平衡浓度占其分析浓度的分数，称为分布分数，用 δ 表示。分布分数的大小取决于该酸碱的性质与溶液的 H^+ 浓度，而与分析浓度无关。有了分布分数和分析浓度即可求得溶液中酸碱各型体浓度。

(1) 一元弱酸溶液

以醋酸溶液为例，设 c 为 HAc 的分析浓度，[HAc]和$[Ac^-]$分别为 HAc 和 Ac^- 的平衡浓度，δ_{HAc}和 δ_{Ac^-}为 HAc 和 Ac^- 所占的分布分数，

$$\delta_{HAc}=\frac{[HAc]}{c}=\frac{[HAc]}{[HAc]+[Ac^-]}=\frac{[H^+]}{K_a^{\ominus}+[H^+]} \qquad (4-35)$$

$$\delta_{Ac^-}=\frac{[Ac^-]}{c}=\frac{[Ac^-]}{[HAc]+[Ac^-]}=\frac{K_a^{\ominus}}{K_a^{\ominus}+[H^+]} \qquad (4-36)$$

$$\delta_{HAc}+\delta_{Ac^-}=\frac{[H^+]}{K_a^{\ominus}+[H^+]}+\frac{K_a^{\ominus}}{K_a^{\ominus}+[H^+]}=1$$

以 pH 值为横坐标，各存在型体的分布分数为纵坐标，可得图 4－1 所示的分布曲线。从图中可以看出，当 $pH=pK_a^{\ominus}$ 时，两曲线相交，此时 $\delta_{HAc}=\delta_{Ac^-}=0.5$，溶液中 HAc 和 Ac^- 型体各占 50%；$pH<pK_a^{\ominus}$ 时，主要以 HAc 的型体存在；$pH>pK_a^{\ominus}$ 时，则主要以 Ac^- 的型体存在。

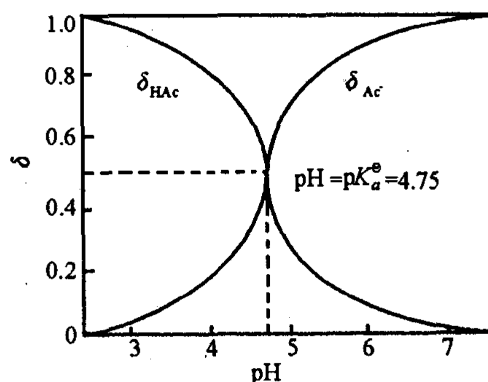


图 4－1　醋酸分布线

(2) 二元酸

以草酸 $H_2C_2O_4$ 为例，设 c 为 $H_2C_2O_4$ 的分

析浓度。

$$c=[H_2C_2O_4]+[HC_2O_4^-]+[C_2O_4^{2-}]$$

$$\delta_{H_2C_2O_4}=\frac{[H_2C_2O_4]}{c}=\frac{[H_2C_2O_4]}{[H_2C_2O_4]+[HC_2O_4^-]+[C_2O_4^{2-}]}$$

$$=\frac{1}{1+\frac{[HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4]}+\frac{[C_2O_4^{2-}]}{[H_2C_2O_4]}}=\frac{1}{1+\frac{K_{a1}^{\ominus}}{[H^+]}+\frac{K_{a1}^{\ominus}K_{a2}^{\ominus}}{[H^+]^2}}$$

$$=\frac{[H^+]^2}{[H^+]^2+K_{a1}^{\ominus}[H^+]+K_{a1}^{\ominus}K_{a2}^{\ominus}}$$

同理可得

$$\delta_{HC_2O_4^-}=\frac{K_{a1}^{\ominus}[H^+]}{[H^+]^2+K_{a1}^{\ominus}[H^+]+K_{a1}^{\ominus}K_{a2}^{\ominus}}$$

$$\delta_{C_2O_4^{2-}}=\frac{K_{a1}^{\ominus}K_{a2}^{\ominus}}{[H^+]^2+K_{a1}^{\ominus}[H^+]+K_{a1}^{\ominus}K_{a2}^{\ominus}}$$

而

$$\delta_{H_2C_2O_4}+\delta_{HC_2O_4^-}+\delta_{C_2O_4^{2-}}=1$$

于是可得图 4-2 所示的分布曲线。

关于三元酸 H_3A(如 H_3PO_4)溶液中各型体的分布,可用类似方法导出如下:

$$\delta_0=\frac{[H_3PO_4]}{c}=\frac{[H^+]^3}{[H^+]^3+K_{a1}^{\ominus}[H^+]^2+K_{a1}^{\ominus}K_{a2}^{\ominus}[H^+]+K_{a1}^{\ominus}K_{a2}^{\ominus}K_{a3}^{\ominus}}$$

$$\delta_1=\frac{[H_3PO_4^-]}{c}=\frac{K_{a1}^{\ominus}[H^+]^2}{[H^+]^3+K_{a1}^{\ominus}[H^+]^2+K_{a1}^{\ominus}K_{a2}^{\ominus}[H^+]+K_{a1}^{\ominus}K_{a2}^{\ominus}K_{a3}^{\ominus}}$$

$$\delta_2=\frac{[HPO_4^{2-}]}{c}=\frac{K_{a1}^{\ominus}K_{a2}^{\ominus}[H^+]}{[H^+]^3+K_{a1}^{\ominus}[H^+]^2+K_{a1}^{\ominus}K_{a2}^{\ominus}[H^+]+K_{a1}^{\ominus}K_{a2}^{\ominus}K_{a3}^{\ominus}}$$

$$\delta_3=\frac{[PO_4^{3-}]}{c}=\frac{K_{a1}^{\ominus}K_{a2}^{\ominus}K_{a3}^{\ominus}}{[H^+]^3+K_{a1}^{\ominus}[H^+]^2+K_{a1}^{\ominus}K_{a2}^{\ominus}[H^+]+K_{a1}^{\ominus}K_{a2}^{\ominus}K_{a3}^{\ominus}}$$

式中:δ_0、δ_1、δ_2、δ_3 分别代表$[H_3PO_4]$、$[HPO_4^-]$、$[PO_3^{3-}]$的分布分数。磷酸的分布曲线如图 4-3 所示。

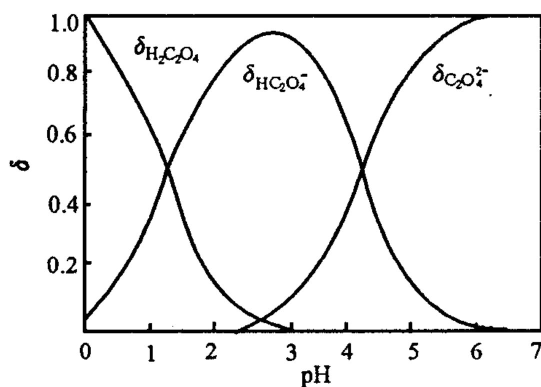


图 4-2 草酸分布曲线

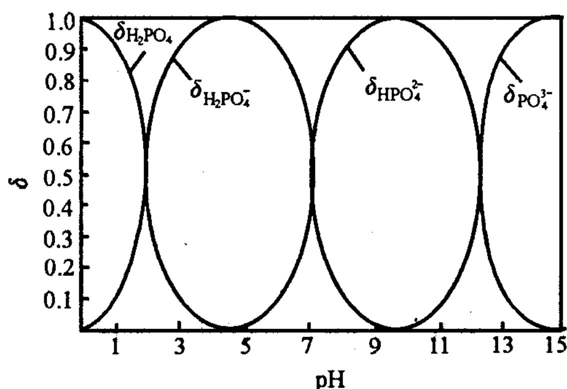


图 4-3 磷酸分布线

仔细比较一下上述各公式,不难看出这些公式之间存着一定的规律性,请读者自己总结。

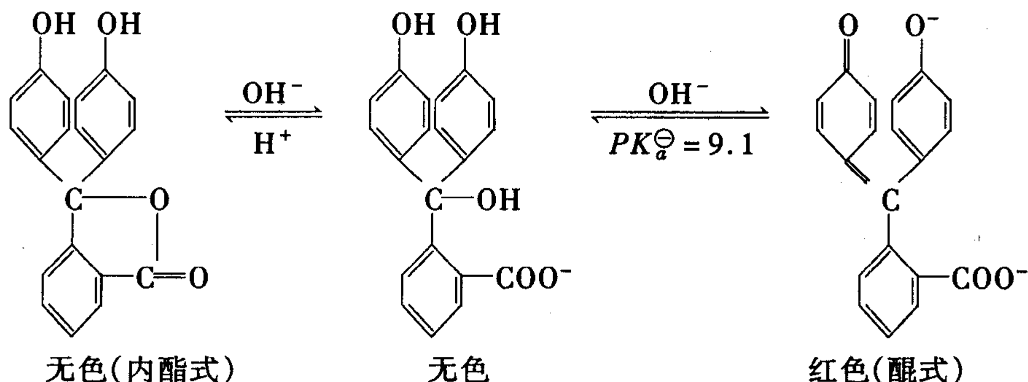
对于非质子化的存在形式(也称无质子酸根),如 $C_2O_4^{2-}$、PO_4^{3-},其分布分数的倒数一

般称为“酸效应系数”。

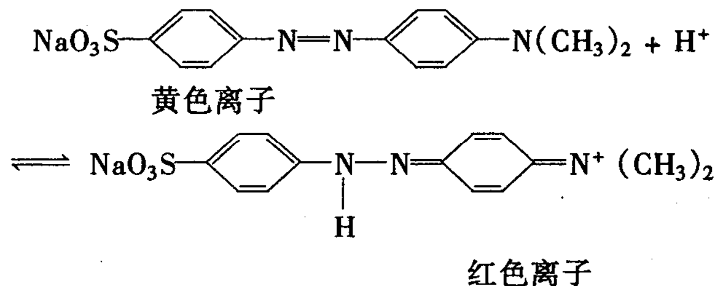
4.4 酸碱滴定法

4.4.1 酸碱指示剂

酸碱滴定中，一般是利用酸碱指示剂颜色的突然变化来指示滴定终点。酸碱指示剂一般是有机弱酸或弱碱，当溶液中的 pH 值改变时，指示剂由于结构的改变而发生颜色的改变。例如酚酞为无色的二元弱酸，当溶液中的 pH 值渐渐升高时，酚酞先给出一个质子 H^+，形成无色的离子；然后再给出第二个质子 H^+，并发生结构的改变，成为具有共轭体系醌式结构的红色离子。酚酞的结构变化过程如下：



又如甲基橙是一种有机弱碱，它在溶液中存在着下列平衡。黄色的甲基橙分子在酸性溶液中获得一个 H^+，转变成为红色阳离子。

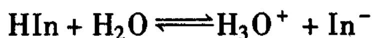


红色离子

根据实验测定，当溶液的 pH 值小于 8 时酚酞呈无色，当溶液的 pH 值大于 10 时酚酞呈红色，pH 值从 8 到 10 时酚酞逐渐由无色变为红色，这一过程称为酚酞的“变色范围”。而甲基橙，当溶液 pH 值小于 3.1 时呈红色，大于 4.4 时呈黄色，pH 值从 3.1 到 4.4 是甲基橙的变色范围。

由于各种指示剂的平衡常数不同，各种指示剂的变色范围不同。表 4 - 3 列出了几种常用酸碱指示剂的变色范围。

指示剂的变色范围可用指示剂在溶液中的平衡移动过程来解释。现以 HIn 表示弱酸型指示剂，它在溶液中的平衡移动过程可以简单地用下式表示：



$$HIn + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + In^-$$

平衡时

$$K_{HIn}^{\ominus}=\frac{[H^+][In^-]}{[HIn]} \quad 或 \quad \frac{K_{HIn}^{\ominus}}{[H^+]}=\frac{[In^-]}{[HIn]}$$

$K_{HIn}^{\ominus}$称为指示剂平衡常数。显然，指示剂颜色的转变依赖于$[In^-]$和$[HIn]$的比值。$[In^-]$代表碱式颜色的深度，$[HIn]$代表酸式颜色的深度。它们浓度的比值是由两个因素决定的：一个是$K_{HIn}^{\ominus}$值，它是一个常数；另一个是溶液的$[H^+]$。因此某种指示剂颜色的转变完全由溶液中的$[H^+]$来决定。当$[In^-]$等于$[HIn]$时，溶液中的$[H^+]$等于$K_{HIn}^{\ominus}$的数值，此时溶液的颜色应该是酸色和碱色的中间颜色（称变色点），即

$$[H^+]=K_{HIn}^{\ominus} \qquad pH=pK_{HIn}^{\ominus}$$

表 4-3　几种常用酸碱指示剂的变色范围

指示剂	变色范围 pH	颜色变化	$pK_{HIn}^{\ominus}$	浓　度	用量（滴/10mL试液）
百里酚蓝	1.2～2.8	红～黄	1.7	0.1%的20%乙醇溶液	1～2
甲基黄	2.9～4.0	红～黄	3.3	0.1%的90%乙醇溶液	1
甲基橙	3.1～4.4	红～黄	3.4	0.05%的水溶液	1
溴酚蓝	3.1～4.6	黄～紫	4.1	0.1%的20%乙醇溶液或其钠盐水溶液	1
溴甲酚绿	4.0～5.6	黄～蓝	4.9	0.1%的20%乙醇溶液或其钠盐水溶液	1～3
甲基红	4.4～6.2	红～黄	5.0	0.1%的60%乙醇溶液或其钠盐水溶液	1
溴百里酚蓝	6.2～7.6	黄～蓝	7.3	0.1%的20%乙醇溶液或其钠盐水溶液	1
中性红	6.8～8.0	红～黄橙	7.4	0.1%的60%乙醇溶液	1
苯酚红	6.8～8.4	黄～红	8.0	0.1%的60%乙醇溶液或其钠盐水溶液	1
酚　酞	8.0～10.0	无～红	9.1	0.5%的90%乙醇溶液	1～3
百里酚蓝	8.0～9.6	黄～蓝	8.9	0.1%的20%乙醇溶液	1～4
百里酚酞	9.4－10.6	无～蓝	10.0	0.1%的90%乙醇溶液	1～2

当溶液中$[H^+]$发生改变时，$[In^-]$和$[HIn]$的比值也发生改变，溶液的颜色也逐渐改变。一般来讲，当$[In^-]$是$[HIn]$的1/10时，人眼能勉强地辨认出碱色；如$[In^-]/[HIn]$小于1/10，则只能看出酸色了。当$[In^-]$是$[HIn]$的10倍时，能勉强辨认出酸色；如$[In^-]/[HIn]$大于10，则只能看到碱色了。可简写作：

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} \quad < \frac{1}{10} = \frac{1}{10} = 1 = \frac{10}{1} > \frac{10}{1}$$

酸色　略带碱色　中间颜色　略带酸色　碱色

酸色 ←— 变色范围 —→ 碱色

$$pH_1=pK_{HIn}^{\ominus}-1 \qquad pH_2=pK_{HIn}^{\ominus}+1$$

由上可知，指示剂并不是从一种颜色突然变成另一种颜色，而是逐渐地改变颜色的，在这个变色范围，从pH_1到pH_2相差2个pH单位。而表4-3所列各种指示剂的变色范围却不都是这样。这是因为表4-3中列出的变色范围是依靠人眼观察实际测定的结果，

并不是根据 $pK_{HIn}^{\ominus}$ 计算出来的。但一般说来，各种指示剂的变色范围幅度不大于两个 pH 单位，也不小于 1 个 pH 单位。

指示剂变色范围愈小，指示剂变色愈灵敏，灵敏度愈高。为获得高灵敏度指示剂，必须设法使指示剂的变色范围变窄，为此，常用色度学原理，将两种或两种以上的指示剂混合在一起，称为混合指示剂。例如甲基红指示剂(pH 红 4.4 ~ 6.2 黄)和溴甲酚绿指示剂(pH 黄 4.0 ~ 5.6 蓝)混合后的变色点为 pH = 5.1。pH > 5.1 为绿色；pH < 5.1 为酒红色；pH = 5.1 时为浅灰色。变色十分敏锐。

另一种混合指示剂是在指示剂中加入一种惰性染料。例如中性红与染料次甲基蓝混合后，在 pH = 7.0 时呈紫蓝色，变色范围只有 0.2 个 pH 单位左右，比单独的中性红的变色范围要窄得多。

常用的 pH 试纸是由甲基红、溴百里酚蓝、百里酚蓝、酚酞按一定比例混合，溶于乙醇中，将滤纸在此混合溶液中浸一下晾干，成为 pH 为 1 ~ 14 的广泛 pH 试纸。常用的混合指示剂如表 4 - 4 所示。

表 4 - 4 几种常用混合指示剂

指示剂溶液的组成	变色时pH值	颜色		备注
		酸色	碱色	
一份 0.1% 甲基黄乙醇溶液 一份 0.1% 次甲基蓝乙醇溶液	3.25	蓝紫	绿	pH3.4，绿色；3.2，蓝紫色
一份 0.1% 甲基橙水溶液 一份 0.25% 靛蓝二磺酸水溶液	4.1	紫	黄绿	
一份 0.1% 溴甲酚绿钠盐水溶液 一份 0.2% 甲基橙水溶液	4.3	橙	蓝绿	pH3.5，黄色； 4.05，绿色；4.3，浅绿
三份 0.1% 溴甲酚绿乙醇溶液 一份 0.2% 甲基红乙醇溶液	5.1	酒红	绿	
一份 0.1% 溴甲酚绿钠盐水溶液 一份 0.1% 氯酚红钠盐水溶液	6.1	黄绿	蓝紫	pH5.4，蓝绿色； 5.8，蓝色，6.0， 蓝带紫；6.2，蓝紫
一份 0.1% 中性红乙醇溶液 一份 0.1% 次甲基蓝乙醇溶液	7.0	紫蓝	绿	pH7.0，紫蓝
一份 0.1% 甲酚红钠盐水溶液 三份 0.1% 百里酚蓝钠盐水溶液	8.3	黄	紫	pH8.2，玫瑰红； 8.4，清晰的紫色
一份 0.1% 百里酚蓝 50% 乙醇溶液 三份 0.1% 酚酞 50% 乙醇溶液	9.0	黄	紫	从黄到绿，再到紫
一份 0.1% 酚酞乙醇溶液 一份 0.1% 百里酚酞乙醇溶液	9.9	无	紫	pH9.6，玫瑰红； 10，紫色
二份 0.1% 百里酚酞乙醇溶液 一份 0.1% 茜素黄 R 乙醇溶液	10.2	黄	紫	

4.4.2 酸碱滴定

1. 一元酸碱的滴定

为了正确地运用酸碱滴定法进行分析测定,必须了解酸碱滴定过程中 H^+ 浓度的变化规律,才有可能选择合适的指示剂,由于各种不同类型的酸碱滴定过程中 H^+ 浓度的变化规律各不相同,因此分别加以讨论。

(1) 强碱滴定强酸

例如,以 $0.1000mol \cdot L^{-1}$NaOH 溶液滴定 20.00mL $0.1000mol \cdot L^{-1}$HCl 溶液,整个滴定过程可分四个阶段:

① 滴定开始前,溶液中仅有 HCl 存在,溶液中 pH 值为:

$$[H^+]=0.1000mol \cdot L^{-1} \qquad pH=1.00$$

② 滴定开始至化学计量点前,可根据剩余 HCl 量计算 pH 值,例如加入 18.00mL NaOH 溶液时,还剩余 2.00mL HCl 溶液未被中和,溶液中的 pH 值为:

$$[H^+]=\frac{2.00\times 0.1000}{20.00\times 18.00}=5.3\times 10^{-3}mol \cdot L^{-1} \qquad pH=2.28$$

③ 到化学计量点时,HCl 和 NaOH 全部反应生成 H_2O,这时 pH = 7.00

④ 化学计量点后,可根据过量的 NaOH 量计算 pH 值。例如加入 20.02mL NaOH 溶液时,NaOH 过量 0.02mL,溶液中的 pH 值为:

$$[OH^-]=\frac{0.1000\times 0.02}{40.02}=5.0\times 10^{-5}mol \cdot L^{-1}$$

$$pOH=4.30 \qquad pH=9.70$$

将各计算所得结果(不考虑活度问题)列入表 4-5 中。

表 4-5 用 $0.1000 mol \cdot L^{-1}$NaOH 溶液滴定 20.00mL $0.1000mol_L^{-1}$HCl 溶液

加入 NaOH 溶液 (mL)	剩余盐酸溶液 (mL)	过量 NaOH 溶液 (mL)	pH 值
0.00	20.00		1.00
18.00	2.00		2.28
19.80	0.20		3.30
19.98	0.02		4.31A } 突跃范围
20.00	0.00		7.00
20.02		0.02	9.70B
20.20		0.20	10.70
22.00		2.00	11.70
40.00		20.00	12.50

如果以 NaOH 溶液的加入量为横坐标,对应的溶液 pH 值为纵坐标作图,可得如图 4-4所示的曲线称滴定曲线。从图 4-4 可以看出,在滴定开始时,溶液中还存在着较多的 HCl,因此 pH 值升高十分缓慢,随着滴定的不断进行,溶液中 HCl 含量减少,pH 值升高逐渐加快。尤其是当接近化学计量点时,溶液中剩余的 HCI 已极少,pH 值升高极快,

曲线从 A 到 B 点，NaOH 溶液的加入量相差仅 0.04mL(一滴左右)，而溶液的 pH 值却从 4.31 突然升高到 9.70，增加了 5.39 个 pH 单位，因此从 A 点到 B 点就为化学计量点附近的"pH 突跃"。pH 突跃以后，溶液就由酸性变成了碱性，曲线又趋平坦。

根据化学计量点附近的 pH 突跃，就可以选择适当的指示剂，选择指示剂时，应使指示剂的变色范围处于或部分处于化学计量点附近的 pH 突跃范围内。因此，凡是在 pH 突跃范围内变色的指示剂都可以正确地指示滴定终点，如甲基橙、甲基红、酚酞等都可用作这类滴定的指示剂。

例如用甲基橙作指示剂，滴定到由红色变为黄色时，终点时 pH 值约为 4.4，这时离开化学计量点已不到半滴，滴定误差不超过 -0.1%，符合滴定分析要求。如果用酚酞作指示剂，终点时 pH 略大于 8.0，此时超过化学计量点也不到半滴，滴定误差也不大于0.1%，符合滴定分析要求。

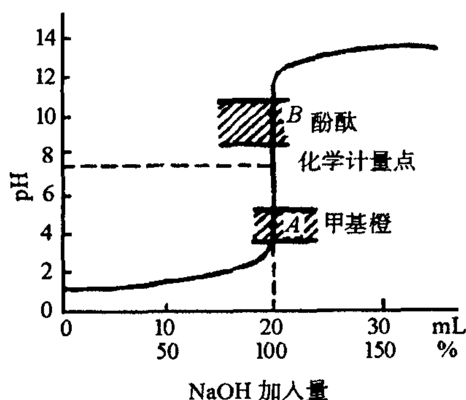


图 4-4　0.100mol·L⁻¹NaOH 滴定 20.00mL 0.1000mol·L⁻¹HCl 的滴定曲线

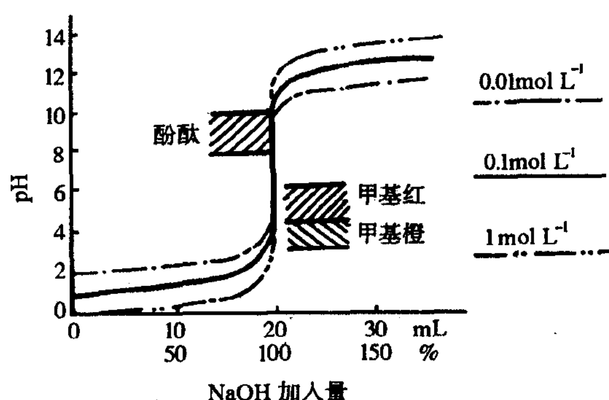
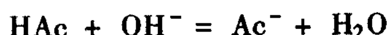


图 4-5　不同浓度 NaOH 溶液滴定不同浓度 HCl 的滴定曲线

以上讨论的是 $0.1mol\cdot L^{-1}$NaOH 溶液滴定 $0.1mol\cdot L^{-1}$HCl 溶液的情况。如果溶液浓度改变，化学计量点时溶液的 pH 值依然是 7，但其附近 pH 突跃的长短却不相同。从图 4-5 可以清楚地看出来，酸碱溶液越浓，pH 突跃越长，指示剂选择越方便。

(2) 强碱滴定弱酸

以 NaOH 溶液滴定 HAc 溶液为例进行讨论，滴定反应为：



$$HAc + OH^- = Ac^- + H_2O$$

现以 $0.1000mol\cdot L^{-1}$NaOH 溶液滴定 20.00mL $0.1000\ mol\cdot L^{-1}$HAc 溶液为例，整个滴定过程分四个阶段。已知 HAc 的 $pK_a^{\ominus}=4.74$。

① 滴定开始前，这时溶液是 $0.1000\ mol\cdot L^{-1}$的 HAc 溶液，溶液中 pH 值为：

$$[H^+]=\sqrt{c_aK_a^{\ominus}}=\sqrt{0.1000\times 10^{-4.74}}=10^{-2.87}mol\cdot L^{-1} \qquad pH=2.87$$

② 滴定开始至化学计量点前，这个阶段是未反应的弱酸 HAc 及反应产物 Ac^- 组成的缓冲溶液。如果加入的 NaOH 为 19.98mL，剩余的 HAc 为 0.02mL。则溶液中的 HAc 和 Ac^- 浓度分别为：

$$c_a=\frac{0.02\times 0.1000}{20.00+19.98}=5.03\times 10^{-5}mol\cdot L^{-1}$$

$$c_b = \frac{19.98 \times 0.1000}{20.00 + 19.98} = 5.00 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{H}^+] = K_a^\ominus \frac{c_a}{c_b} = 10^{-4.74} \frac{5.03 \times 10^{-5}}{5.00 \times 10^{-2}} = 1.83 \times 10^{-8} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 7.74$$

③ 化学计量点时，生成一元弱碱，其浓度为：

$$c_b = \frac{20.00 \times 0.1000}{20.00 + 20.00} = 5.00 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{c_b K_b^\ominus} = \sqrt{c_b \frac{K_w^\ominus}{K_a^\ominus}} = \sqrt{5.00 \times 10^{-2} \times \frac{10^{-14}}{10^{-4.74}}} = 5.24 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pOH} = 5.28 \qquad \text{pH} = 8.72$$

④ 化学计量点后，根据 NaOH 的过量程度进行计算。如加入 20.02mol·L^{-1} NaOH 溶液，NaOH 过量 0.02mol

$$[\text{OH}^-] = \frac{0.02 \times 0.1000}{20.00 + 20.02} = 5.00 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{pOH}] = 4.30 \quad \text{pH} = 9.70$$

现将各计算结果列于表 4－6 中，并根据计算结果绘制滴定曲线，如图 4－6 中的曲线Ⅰ。

表 4－6　用 0.1000mol·L^{-1} NaOH 溶液滴定 20.00mL 0.1000 mol·L^{-1}HAc 溶液

加入 NaOH 溶液 (mL)	剩余 HAc 溶液 (mL)	过量 NaOH 溶液 (mL)	pH
0.00	20.00		2.87
18.00	2.00		5.70
19.80	0.20		6.74
19.98	0.02		7.74A（突跃范围）
20.00	0.00		8.72
20.02		0.02	9.70B
20.20		0.20	10.70
22.00		2.00	11.70
40.00		20.00	12.50

该图中的虚线为强碱滴定强酸的前半部分。图中的曲线Ⅰ与虚线比较可知，由于 HAc 是弱酸，只能部分电离，溶液[H$^+$]较低，所以滴定开始前 pH 值较虚线高。滴定开始以后 pH 值较快地上升，这是由于生成的 Ac$^-$产生了同离子效应，使 HAc 更难离解，[H$^+$]较快地降低。但随着滴定的进行，NaAc 的不断生成，溶液中形成了弱酸及其共轭碱（HAc－Ac$^-$）的缓冲体系，pH 值增加较慢，曲线较为平坦；当接近化学计量点附近时，由于溶液中剩余的 HAc 已很少，缓冲能力逐渐减弱，pH 值升高逐渐变快；到达化学计量点附近时，出现一个较短的 pH 突跃，pH 值为 7.74～9.70，处于碱性范围内，故只能用酚酞或百里酚蓝作指示剂，而甲基橙则完全不能用了。

如果被滴定的酸更弱，其离解常数为 10^{-7}左右，如图 4－6 中曲线Ⅱ，pH 突跃范围更

小，此时酚酞指示剂已不合适，应选用变色范围更高的指示剂，如百里酚酞(9.4～10.6)较为合适。至于离解常数为 10^{-9}左右，化学计量点附近并无 pH 突跃出现(见图 4－6 中曲线Ⅲ)，所以在水溶液中滴定难以直接进行。但可以用非水滴定法以及电位滴定法等测定。一般来讲，当弱酸溶液的浓度 c 和弱酸的离解常数 $K_a^\ominus$ 的乘积 $c \cdot K_a^\ominus \geqslant 10^{-8}$时，滴定可以直接进行。

强酸滴定弱碱与强碱滴定弱酸的情况相似，对于弱碱，只有当 $c \cdot K_b^\ominus \geqslant 10^{-8}$时，才能用标准溶液直接进行滴定。

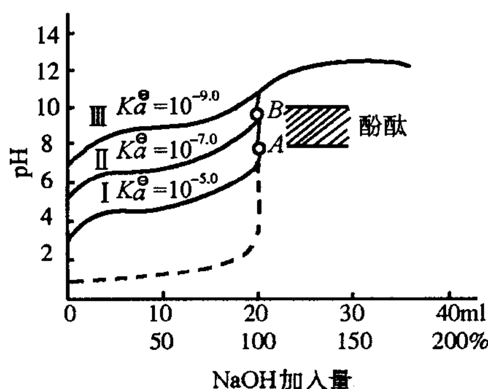


图 4－6　NaOH 溶液滴定不同弱酸溶液的滴定曲线

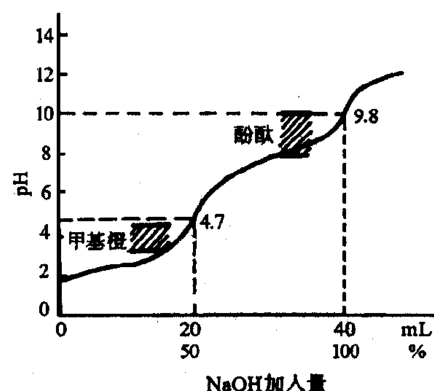
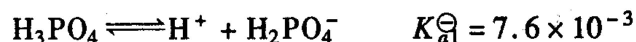


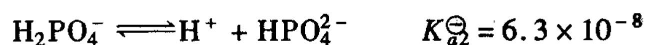
图 4－7　NaOH 溶液滴定 H_3PO_4 溶液的滴定曲线

(3) 多元酸的滴定

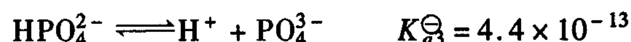
以 NaOH 溶液滴定 H_3PO_4 溶液为例，H_3PO_4 是三元酸，分三级离解如下：



$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^- \qquad K_{a1}^\ominus = 7.6 \times 10^{-3}$$



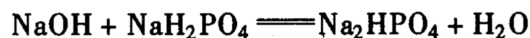
$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-} \qquad K_{a2}^\ominus = 6.3 \times 10^{-8}$$



$$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-} \qquad K_{a3}^\ominus = 4.4 \times 10^{-13}$$

NaOH 溶液滴定 H_3PO_4 溶液，中和反应分步进行：

$$NaOH + H_3PO_4 = NaH_2PO_4 + H_2O$$



$$NaOH + NaH_2PO_4 = Na_2HPO_4 + H_2O$$

当第一步反应达到化学计量点时溶液的 pH 值为 4.66，在其附近有一个不明显的 pH 突跃，当第二步反应达到化学计量点时溶液的 pH 值为 9.78，在其附近也有一个不明显的 pH 突跃，由于 H_3PO_4 的 $K_{a3}^\ominus \leqslant 10^{-8}$，因此 HPO_4^{2-} 可以认为是一个极弱酸，不能用标准溶液直接滴定。滴定曲线如图 4－7 所示。

这两个化学计量点分别用甲基橙、酚酞作指示剂，由于 pH 突跃较为短小，终点时变色不明显。如果分别改用溴甲酚绿和甲基橙(pH 值 4.3)、酚酞和百里酚蓝(pH 值 9.9)混合指示剂，可以获得较好的结果。

用强碱滴定多元酸时，判断第一个化学计量点是否出现 pH 突跃及突跃的大小和 $K_{a1}^\ominus$、$K_{a2}^\ominus$的比值有关。只有当 $K_{a1}^\ominus : K_{a2}^\ominus \geqslant 10^4$ 时，第一个化学计量点才能出现 pH 突跃，并可用指示剂指示终点。同样当 $K_{a1}^\ominus : K_{a2}^\ominus \geqslant 10^4$ 时，则在第二个化学计量点出现 pH 突

跃,并可用指示剂指示之。如果比值较小,如 $H_2C_2O_4$ 的 $= 5.9\times10^{-2}$, $K_{a1}^{\ominus}$, $K_{a2}^{\ominus} = 6.4\times10^{-5}$,则第一个 H^+ 尚未完全被中和,第二个 H^+ 已开始中和,两步中和反应交叉重迭,不能进行分步滴定,只有当两个 H^+ 都被中和时才能出现较大的 pH 突跃,可用酚酞为指示剂。

(4) 多元碱的滴定

多元碱的滴定与多元酸的滴定相类似,有关多元酸分步滴定的结论也适用于强酸滴定多元碱的情况,只是需要将 $K_a^{\ominus}$ 换成 $K_b^{\ominus}$。

在工业上,纯碱 Na_2CO_3 或混合碱(如 $NaOH + Na_2CO_3$、$NaHCO_3 + Na_2CO_3$)的含量常用 HCl 标准溶液来测定,用酚酞指示第一个终点时,变色不明显,如果改用甲酚红和百里酚蓝混合指示剂(pH 值 8.3),则终点变色明显些。第二个等当点可用甲基橙作指示剂。

(5) 滴定误差

滴定分析中,利用指示剂颜色变化来确定滴定终点时,如果滴定终点与化学计量点不一致,即滴定不在化学计量点结束,则带来了误差,这种误差称作"滴定误差",又称"终点误差"。现以酸碱滴定为例简要讨论滴定误差。

酸碱滴定时,如果终点与化学计量点不一致,说明溶液中有剩余的酸或碱未被完全中和,或者是多加了酸或碱。因此剩余的或过量的酸或碱的物质的量,除以应加入的酸或碱的物质的量,即得出滴定误差。有关溶液中酸碱度的计算可参考 4-3。

[例 4-12] 在用 $0.1000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定 20.00mL $0.1000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液中,用甲基橙作指示剂,滴定到橙黄色(pH = 4.0)时为终点;或用酚酞作指示剂滴定到粉红色(pH = 9.0)时为终点,分别计算滴定误差。

解: 强酸滴定强碱,化学计量点应等于 7.0。如果用甲基橙,其终点 pH = 4.0,说明终点过早,即加入的 NaOH 溶液量不够。这时溶液仍呈酸性,因 $c_a = 10^{-4} \geqslant 10^{-6}$,所以 $[H^+] \approx c_a$。终点体积约为 40mL。所以滴定误差(TE)为:

$$\% TE = \frac{10^{-4}\times 40}{0.10\times 20}\times 100 = -0.2$$

用酚酞作指示剂,终点 pH = 9.0,终点过迟,说明加入的 NaOH 过量。溶液呈碱性,$c_b = 10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} > 10^{-6}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,所以 $[OH^-] \approx c_b$,终点误差为:

$$\% TE = \frac{10^{-5}\times 40}{0.10\times 20}\times 100 = 0.02$$

上述计算说明用酚酞作指示剂的滴定误差较小,但用甲基橙作指示剂也符合滴定分析要求。

有关强碱滴定弱酸,强碱滴定多元酸等的滴定误差计算,这里不作介绍,如有需要,可参阅有关书刊。

4.5 酸碱反应在印刷、包装业中的应用

4.5.1 无机酸碱化合物的性质

酸碱性质是无机化合物最基本的性质之一。根据酸碱质子理论，酸碱反应的实质是质子的传递，从这个意义上讲，物质的酸碱性质与得失质子的难易有关。愈易失去质子的物质酸性愈强，愈易获得质子的物质碱性愈强。一般地讲，周期表右上角的非金属元素与氢的化合物（如 NH_3、H_2O、HX 等），其酸性自左至右（同周期）增强，自上至下（同族如 HX）也增强。周期表左边的金属元素（$Ⅰ_A$ 族、$Ⅱ_A$ 族、$Ⅲ_A$ 族）的氧化物和氢氧化物，其碱性自左至右（同周期）减弱，自上而下（同族）增强。周期表中间过渡元素的氧化物和氢氧化物基本上也有上述递变规律，这表现为不同程度的偏酸性或偏碱性或兼有两性。表 4－7 列出了非金属元素与氢的化合物酸碱性的递变规律，表 4－8 列出了主族元素最高价态水合物的酸碱性质情况。

表 4－7　非金属元素氢化物水溶液的酸碱性质

CH_4	NH_3（弱碱）	H_2O（两性）	HF（弱酸）	酸性增强↓
SiH_4	PH_3	H_2S（弱酸）	HCl（强酸）	
	AsH_3	H_2Se（弱酸）	HI（强酸）	
		H_2Te（弱酸）	HI（强酸）	
酸性增强→				

表 4－8　主族元素最高价态水合物的酸碱性

	$Ⅰ_A$	$Ⅱ_A$	$Ⅲ_A$	$Ⅳ_A$	$Ⅴ_A$	$Ⅵ_A$	$Ⅶ_A$	
碱性增强↓	LiOH（中强碱）	$Be(OH)_2$（两　性）	H_3BO_3（弱　酸）	H_2CO_3（弱　酸）	HNO_3（强　酸）			酸性增强↑
	NaOH（强　碱）	$Mg(OH)_2$（中强碱）	$Al(OH)_3$（两　性）	H_2SiO_3（弱　酸）	H_3PO_4（中强酸）	H_2SO_4（强　酸）	$HClO_4$（最强酸）	
	KOH（强　碱）	$Ca(OH)_2$（中强碱）	$Ga(OH)_3$（两　性）	$Ge(OH)_4$（两　性）	H_3AsO_4（中强酸）	H_2SeO_4（强　酸）	$HBrO_4$（强　酸）	
	RbOH（强　碱）	$Sr(OH)_2$（中强碱）	$In(OH)_3$（两　性）	$Sn(OH)_4$（两　性）	$H[Sb(OH)_6]$（弱　酸）	H_6TeO_6（弱　酸）	H_3IO_5（中强酸）	
	CsOH（强　碱）	$Ba(OH)_2$（强　碱）	$Tl(OH)_3$（弱　碱）	$Pb(OH)_4$（两　性）	－	－	－	
	←碱性增强							
	酸性增强→							

副族元素最高价态水合物酸碱性质递变规律大体上和主族元素相同，例如第四周期从左到右：$Sc(OH)_3$（碱性），$Ti(OH)_4$（两性），HVO_3（弱酸性），H_2CrO_4 和 $H_2Cr_2O_7$（中强

酸)，$HMnO_4$(强酸)。同族中同族元素自上而下的酸性变化是依次减弱。如：H_2CrO_4(中强酸) > H_2MoO_4(弱酸) > H_2WO_4(弱酸)。

对于那些有变价元素(主族或副族)的水合物的酸碱性质，一般是低价态碱性较强(或酸性较弱)，高价态碱性较弱(或酸性较强)。例如下列物质，其碱性是：$TlOH > Tl(OH)_3$；$Pb(OH)_2 > Pb(OH)_4$；$Sn(OH)_2 > Sn(OH)_4$；$Ti(OH)_3 > Ti(OH)_4$；$Fe(OH)_2 > Fe(OH)_3$ 等等。下列物质的酸性是：$HClO < HClO_2 < HClO_3 < HClO_4$；$H_2SO_3 < H_2SO_4$；$HNO_2 < HNO_3$；$HAsO_2 < H_3AsO_4$。$Mn(OH)_2$ 碱性，$Mn(OH)_3$ 弱碱；$Mn(OH)_4$ 两性，H_2MnO_4 弱酸，$HMnO_4$ 强酸；$Cr(OH)_3$ 两性，$H_2Cr_2O_7$ 中强酸等等。

氧化物水合物的酸碱性质表现出有一定的递变规律，这些递变规律可以化学键予以说明。在各种元素(以 M 表示)氧化物的水合物中，都存在有"M—O—H"这种化学键联结的形式。它们在水溶液中的电离，如果断键发生在 M 与 O 之间，就呈碱性；如果断键发生在 O 与 H 之间，就呈现出酸性。断键发生在什么地方，与 M 和 O 及 H 三个元素的性质有关，即与 M—O 键和 O—H 键的性质有关。这里起决定性的因素是元素 M 的性质，即元素 M 的半径大小、电荷多少、价层电子构型、电负性等。简单地也可以看成是 M 吸 O 斥 H 的相对能力大小，或者是 O 吸 H 斥 M 的能力大小。

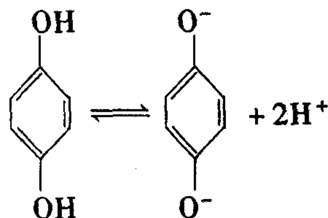
以第三周期 NaOH、$Al(OH)_3$、$HClO_4$ 为例进行比较。从 Na 与 Cl 来看，Cl 的半径小，电荷高，对 O 的作用力大，对 H 的排斥力就大，所以 $HClO_4$ 在 O—H 间断键，呈强酸性；而 Na 的半径大，电荷少，对 H 的排斥力小，所以 NaOH 在 Na—O 之间断键，呈现出强碱性；而 Na 与 Al 比较，Al—O 键强于 Na—O 键，所以 NaOH 的碱性强于 $Al(OH)_3$。$Al(OH)_3$ 呈现出两性性质，$Al(OH)_3$ 的酸碱性质取决于与之反应的物质，如果该物质的碱性大于 $Al(OH)_3$，则 $Al(OH)_3$ 呈酸性，反之则呈碱性。

对于同一元素不同价态的含氧酸，如 HClO、$HClO_2$、$HClO_3$、$HClO_4$，由于电荷的增大，Cl—O 键依次增强，排斥氢的能力也依次增加。所以酸性依次增强。

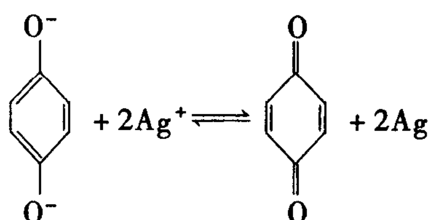
4.5.2 酸碱物质在印刷，包装业中的应用

1. 印刷业

使用 NaOH 或 KOH 作为显影促进剂时，显影液的 pH 值为 12 左右，显影速度快。显影仅限于表面层，还原的银粒较粗，使影像密度增高，反差增大。为什么碱加到显影液中可以提高显影速度？现以显影剂对苯二酚为例，它在水溶液中按下式离解：



在显影时，AgBr 中带正电荷的 Ag^+ 获得了显影剂中阴离子中的电子，而被还原为 Ag，即：



从反应可知，显影剂阴离子越多，显影速度就越快。而 NaOH 离解产生的 OH^- 与显影液中 H^+ 结合生成水，从而降低了溶液中 H^+ 浓度，破坏了显影剂的离解平衡，显影剂将继续离解，显然，显影剂阴离子浓度的增加起到了加快显影的速度的作用。

NaOH 还常用于铝版基和铁版基的化学除油、化学洗墨棍、PS 版的显影等。氨水常用于凹版碳素纸感光液；平版晒版感光液的助剂。盐酸常用于配制平凹版的腐蚀液，它与图文部分的锌作用，生成的 $ZnCl_2$，可溶于水。磷酸在印刷业中使用很广泛，在平版晒版后腐蚀液和平印水斗溶液配方中均有磷酸成分。

2. 包装业

NaOH 作为生产瓦楞纸板专用淀粉胶粘剂的糊化剂，其主要作用是使淀粉的糊化温度下降。通常是将淀粉与水混合加热(65℃～70℃)来实现淀粉的糊化。为什么 NaOH 能使淀粉在室温下糊化，其原因是，在水和淀粉的混合物中加入 NaOH 溶液，淀粉分子生成了醇钠化合物 $[$—(环，CH_2ONa)—O$]_n$ 和碱分子化合物 $[$—(环，$CH_2OH \cdot NaOH$)—O$]_n$。这种结构有利于水分子进入淀粉团粒中，致使淀粉糊化，温度下降。目前，各种氧化法冷制淀粉胶粘剂都是利用这一原理来实现的。

水溶性磷酸盐防锈剂主要有六偏磷酸钠($Na_6P_6O_{18}$)、磷酸钠、三聚磷酸五钠($Na_5P_3O_{10}$)、磷酸二氢钠等。它们都与金属离子作用生成保护性膜。当用磷酸钠和磷酸二氢钠作防锈剂时，在铁表面生成 γ—Fe_2O_3 和磷酸铁($FePO_4 \cdot 2H_2O$)的混合物膜，它们对钢、铸铁和铝有防锈作用。

对精密仪器等金属制品进行防锈包装时，防锈前常使用碱性清洗液清洗，如 NaOH、Na_2CO_3、Na_3PO_4 等碱性物质。有的还需要化学除锈，常使用 H_2SO_4、HCl、H_3PO_4 与 H_2SO_4 的混合酸以除去金属产品表面的一层锈。

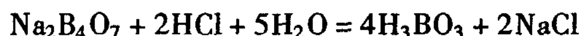
4.5.3 酸碱滴定在包装、印刷业中的应用

1. 硼砂的测定

硼砂($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$)广泛用于包装业，几乎所有的纸箱生产厂家都要用到硼砂。硼砂是制备胶粘剂较理想的交联剂，由于硼砂与胶粘剂的极性基团(如羟基、羧基)产生交联作用，使胶粘剂分子更好地固着在纸品表面，或者与纸纤维极性基团部分地通过配位键连接起来，形成网状结构，从而提高了胶粘剂的粘附能力和初粘力、干燥速度和成膜硬度，但硼砂用量过多，会导致粘合力下降、胶层发脆等，因此要掌握好硼砂的用量。对购买的每一批硼砂须进行含量分析，以获得硼砂最佳的用量。

分析步骤简述：

用 HCl 标准溶液滴定硼砂，滴定反应为：



$$Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O = 4H_3BO_3 + 2NaCl$$

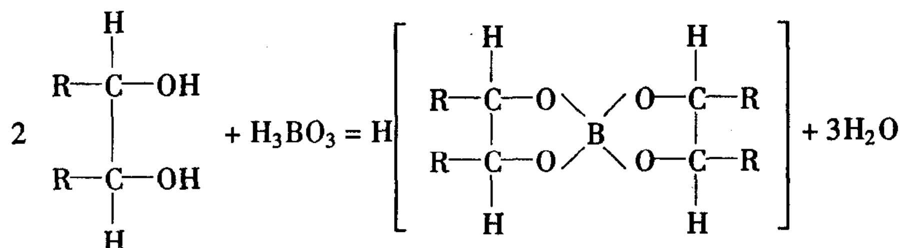
准确称取工业硼砂 0.5000g，于锥形瓶内（平行三份）加蒸馏水 30mL，待溶解后加甲基红指示剂一滴，用 0.1000 $mol \cdot L^{-1}$ HCl 标准溶液滴定至终点变色，（由黄变橙红），记下 HCl 标准溶液用去的体积 V。硼砂含量按下式计算：

$$\% Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O = \frac{\frac{1}{2} c_a V_a \cdot M_{Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O}}{G \times 1000} \times 100$$

硼砂也广泛地用于印刷业，由于其碱性弱于 NaOH，又具有一定的缓冲作用，因此常作为中性显影液或微粒显影液的促进剂。

2. 硼酸的测定

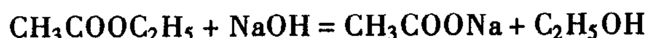
硼酸常以交联剂、抑制剂等分别应用于包装业和印刷业。由于硼酸的 $K_a^{\ominus} = 5.8 \times 10^{-10}$，不能用标准碱溶液直接滴定，但可以在非水溶剂中滴定。例如将 H_3BO_3 溶于多元醇中，发生下列反应



这种配合酸的离解常数在 10^{-6} 左右，用 NaOH 标准溶液滴定，其化学计量点的 pH 值在 9 左右，可用酚酞为指示剂。

3. 酯类的测定

酯类化合物在包装业和印刷业中应用繁多，其测定方法是：酯类与过量 NaOH 的标准溶液在加热条件下，通过皂化反应转化成有机的共轭碱和醇，例如



$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH = CH_3COONa + C_2H_5OH$$

反应完毕后，多余的碱用标准酸溶液滴定，用酚酞为指示剂。由于大多数酯类难溶于水，可以改用 NaOH 的乙醇标准溶液使之皂化。

习　题

1. 计算下列溶液的 pH 值和 pOH 值：

(1) 0.050$mol \cdot L^{-1}$ HAc 溶液；

(2) 0.010$mol \cdot L^{-1}$ HNO_2 溶液；

(3) 0.010$mol \cdot L^{-1}$ NaOH 溶液；

(4) 0.010$mol \cdot L^{-1}$ $NH_3 \cdot H_2O$ 溶液。

2. 某温度下，0.10$mol \cdot L^{-1}$ $NH_3 \cdot H_2O$ 溶液的 pH 值为 11.12，求氨水的离解常数。

3. 下列弱电解质的电离常数可由附录 2 查表找出，试问在各溶液的物质的量相同的情况下，哪种

物质的 pH 值最大,哪种物质的 pH 值最小?

HAc　　HCN　　H_2CO_3　　$NH_3 \cdot H_2O$

4. 计算含 1.0 $mol \cdot L^{-1}$HAc 和 1.0$mol \cdot L^{-1}$NaAc 的缓冲溶液的 pH 值。如果在 100mL 这种缓冲溶液中分别加入 1mL 6$mol \cdot L^{-1}$HCl 溶液和 1mL 6$mol \cdot L^{-1}$NaOH 溶液,则溶液的 pH 值各为多少?

5. 在 20mL 0.20$mol \cdot L^{-1}$NaOH 溶液中,

(1) 加入 30mL 0.20$mol \cdot L^{-1}$HAc 溶液;

(2) 加入 20mL 0.20$mol \cdot L^{-1}$ HAc 溶液,求所得混合溶液的 pH 值。

6. 下列三种缓冲溶液的 pH 值各为多少? 如分别加入 1mL 6$mol \cdot L^{-1}$HCl 溶液,溶液的 pH 值各变为多少?

(1) 100mL 1.0$mol \cdot L^{-1}$HAc 和 1.0$mol \cdot L^{-1}$NaAc 溶液;

(2) 100mL 0.050$mol \cdot L^{-1}$HAc 和 1.0$mol \cdot L^{-1}$NaAc 溶液;

(3) 100mL 0.050$mol \cdot L^{-1}$HAc 和 0.050$mol \cdot L^{-1}$NaAc 溶液。

这些计算结果说明了什么?

7. 将具有下述 pH 值的各组强电解质溶液,以等体积混合,所得溶液的 pH 值各为多少?

(1) pH1.00 + pH2.00;

(2) pH1.00 + pH5.00;

(3) pH13.00 + pH1.00;

(4) pH14.00 + pH1.00;

(5) pH5.00 + pH9.00。

8. 欲配制 pH = 10.0 的缓冲溶液 1L,用了 16.0$mol \cdot L^{-1}$氨水 420mL,需加 NH_4Cl 多少克?

9. 计算下列混合溶液的 pH 值:

(1) 20mL 0.10$mol \cdot L^{-1}$HCl 和 20mL 0.30$mol \cdot L^{-1}$NaOH 溶液混合;

(2) 20mL 0.30$mol \cdot L^{-1}$HCl 和 20mL 0.50$mol \cdot L^{-1}$$NH_3 \cdot H_2O$ 溶液混合;

(3) 50mL 0.30$mol \cdot L^{-1}$HAc 和 50mL 0.10$mol \cdot L^{-1}$NaOH 溶液混合;

(4) 20mL 0.10$mol \cdot L^{-1}$HCl 和 20mL 0.20$mol \cdot L^{-1}$NaAc 溶液混合。

10. 某溶液中含有 0.150$mol \cdot L^{-1}$$NH_4Cl$ 和 0.200$mol \cdot L^{-1}$NaOH,试计算平衡时溶液中 OH^- 离子和 NH_4^+ 离子的浓度为多少?

11. 当下列溶液各加水稀释 10 倍时,其 pH 值有何变化? 计算变化前后的 pH 值。

(1) 0.10$mol \cdot L^{-1}$HCl;

(2) 0.10$mol \cdot L^{-1}$NaOH;

(3) 0.10$mol \cdot L^{-1}$HAc;

(4) 0.10$mol \cdot L^{-1}$$NH_3 \cdot H_2O$ + 0.10$mol \cdot L^{-1}$$NH_4Cl$。

12. 分别计算 0.10$mol \cdot L^{-1}$$Na_2HPO_4$ 和 0.10$mol \cdot L^{-1}$$NaH_2PO_4$ 两溶液中离子的浓度。

13. 计算 pH = 1.00 的 H_2S 饱和溶液(0.10$mol \cdot L^{-1}$)中 HS^- 离子和 S^{2-} 离子的浓度,以及 S^{2-} 离子的酸效应系数。

14. 根据分布曲线并联系 $K_{a1}^{\ominus}/K_{a2}^{\ominus}$的比值,说明下列二元酸能否分步滴定:$H_2C_2O_4$、琥珀酸。

15. 为什么 HCl 标准溶液可直接滴定硼砂,而不能直接滴定蚁酸钠?

16. 标定盐酸溶液时,以甲基橙为指示剂,用 Na_2CO_3 为基准物,称取 $Na_2CO_3$0.5286g;用去 HCl 溶液 20.55mL,求盐酸溶液的浓度。

17. 称取纯的草酸氢钾($KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$)2.369g,用 NaOH 标准溶液滴定时,用去28.74mL。求 NaOH 溶液的浓度。

18. 称取铵盐 2.000g,加过量 KOH 溶液,加热,蒸出的氨吸收在 50mL 的 0.5000mol·L^{-1}HCl 标准溶液中,过量的 HCl 用 0.5000mol·L^{-1}NaOH 溶液回滴,用去 1.56mL。计算试样中 NH_3 的百分含量。

19. 有工业硼砂 1.0000g,用 0.1855mol·L^{-1}HCl 标准溶液 23.72mL 中和至终点,计算试样中 $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ 的百分含量及硼的百分含量。

20. 吸取 10mL 醋样,加酚酞指示剂,用 0.1014mol·L^{-1}NaOH 溶液滴定醋中的 HAc,如需要44.86 mL,则试样中 HAc 浓度是多少? 若吸取的 HAc 溶液的 $d = 1.004 g \cdot mL^{-1}$,试样中 HAc 的百分含量为多少?

21. 称取磷酸试样 2.0000g,将它溶于水后,用 1.0720mol·L^{-1}NaOH 溶液滴定至甲基橙变色时,消耗 NaOH 标准溶液 18.25mL。计算试样中 H_3PO_4 的百分含量。

22. 0.4875g $Na_2CO_3 + K_2CO_3$ 混合物,用 0.1987mol·L^{-1}HCl 溶液滴定,达到溴甲酚绿终点需要 39.62mL。求试样中 CO_3^{2-} 的百分含量。

23. 含有 SO_3 的发烟硫酸试样 1.4000g,溶于水后用 0.8050mol·L^{-1}NaOH 溶液滴定时消耗36.10 mL。求试样中 SO_3 和 H_2SO_4 的百分含量(假设试样不含其他杂质)。

24. 称取混合碱试样 0.8938g,加酚酞指示剂,用 0.2896mol·L^{-1}HCl 溶液滴定至终点,消耗酸溶液 31.45mL。再加甲基橙指示剂,滴定至终点,又耗去酸 24.10mL。求试样中各组分的百分含量。

25. 试样中含有 NaOH、Na_2CO_3 和 $NaHCO_3$ 中的两种物质。称取试样 0.2075g,用 0.1037mol·L^{-1} HCl 溶液滴定到酚酞终点,耗去酸溶液 35.84mL,滴定到甲基橙终点,需再加酸溶液 5.96mL。试判断试样中含有哪两种物质,其百分含量各为多少?

26. 称取混合碱试样 0.6839g,以酚酞为指示剂,用 0.2000mol·L^{-1}HCl 溶液滴定至终点,用去酸溶液 23.10mL。再加甲基橙指示剂,滴定至终点,又耗去酸溶液 26.81mL。求试样中各组分的百分含量。

27. 一试样仅含 NaOH 和 Na_2CO_3,一份重 0.3515g 的试样需 35.00mL 0.1982mol·L^{-1}HCl 溶液滴定到酚酞变色,那么还需再加入多少 0.1982mol·L^{-1}HCl 溶液可达到以甲基橙为指示剂的终点? 并分别计算试样中 NaOH 和 Na_2CO_3 的百分含量。

28. 有 Na_3PO_4 试样,其中含有 Na_2HPO_4。称取 0.9947g,以酚酞为指示剂,用 0.2881mol·L^{-1}HCl 溶液滴定至终点,用去 17.56mL。再加甲基橙指示剂,继续用0.2881mol·L^{-1}HCl 溶液滴定至终点时,又用去 20.18mL。求试样中 Na_3PO_4、Na_2HPO_4 的百分含量。

29. 一试样含有某二元酸(H_2A,其摩尔质量为 104.1g·mol^{-1})及其共轭碱 NaHA 和水。现称取 326.9mg,用 0.1015mol·L^{-1}NaOH 滴定到第一终点,用去 14.87mL,滴定到第二终点,又用去 21.27mL,计算试样中 H_2A 和 NaHA 的百分含量。

30. 有一纯的未知有机酸 400mg,用 0.09996mol·L^{-1}NaOH 溶液滴定,滴定曲线表明该酸为一元酸。加入 32.80mL 的 NaOH 溶液时到达终点。当加入 16.40mL 的 NaOH 溶液时 pH 为 4.20,根据上述数据求:

(1) 酸的 $pK_a^{\ominus}$;

(2) 酸的相对分子质量;

(3) 如酸只含 C、H、O,写出符合逻辑的经验式(本题中 C = 12, H = 1, O = 16)。

31. 用 0.1000mol·L^{-1}NaOH 溶液滴定 0.1000mol·L^{-1} HCOOH 溶液时,

(1) 用中性红为指示剂,滴定到 pH = 7.0 为终点;

(2) 用百里酚酞为指示剂,滴定到 pH = 10.0 为终点。分别计算它们的滴定误差。

32. 以 0.01000mol·L^{-1} HCl 滴定 20.00mL 0.01000mol·L^{-1}NaOH 溶液,

(1) 用甲基橙为指示剂,滴定到 pH = 4.0 为终点;

(2) 用酚酞为指示剂,滴定到 pH = 8.0 为终点。

分别计算滴定误差,并指出用哪种指示剂较为合适。

33. 用 0.02mol·L^{-1}HCl 标准溶液滴定 20.00mL 0.02mol·L^{-1}的 $NH_3 \cdot H_2O$ 溶液

(1) 计算下列情况溶液中的 pH 值

加入 HCl(mL)	列计算公式、代入数据	pH 值	滴定突跃(pH 范围)
0.00			
10.00			
18.00			
19.98			
20.00			
20.02			
22.00			
30.00			

(2) 对甲基红、甲基橙、酚酞指示剂是否都能用? 为什么?

34. 计算下列溶液中的 pH 值

(1) 0.10mol·L^{-1}Na_2HPO_4 溶液;

(2) 0.10mol·L^{-1}NH_4NO_3 溶液;

(3) 0.10mol·L^{-1}NaAc 溶液;

(4) 0.04mol·L^{-1}NaF 溶液;

(5) 0.01mol·L^{-1}NH_4HCO_3 溶液。

第 5 章　配位化合物

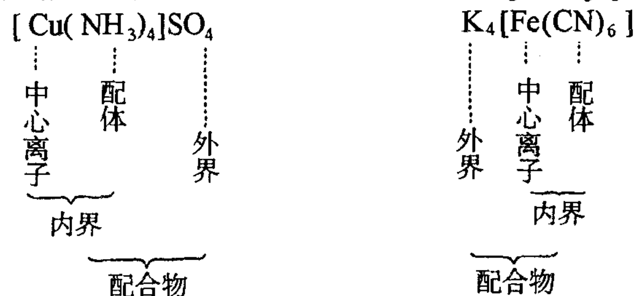
按 1980 年公布的“无机化学命名原则”规定：配位化合物（简称配合物）是由可以给出孤对电子（或多个不定域电子）的一定数目的离子或分子（称为配体）和具有接受孤对电子（或多个不定域电子）的空位的原子或离子（统称中心原子）按一定组成和空间构型形成的化合物。

某些难溶电解质能利用配位反应形成配离子而溶解，如白色 AgCl 沉淀可溶于氨水而转化为无色透明溶液，是由于生成了配离子$[Ag(NH_3)_2]^+$；$Cu(OH)_2$沉淀溶于氨水转化为深蓝色的溶液，也是由于生成了配离子$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$。由此可见，配离子实际是由一个简单正离子（称为中心离子）和几个中性分子或离子（称为配位体），以配位键相结合而形成的复杂离子。含有配离子的化合物称为配位化合物，简称配合物。如$[Ag(NH_3)_2]Cl$、$[Cu(NH_3)_4]SO_4$等。配位化合物数量很多，对配位化合物的研究已发展成一个主要的化学分支——配位化学，并广泛应用于工业、农业、生物、医药等领域。配位化学的研究成果，促进了分离技术、配位催化、电镀工艺以及原子能、火箭等尖端技术的发展。对配位化合物性质和结构的研究，加深和丰富了人们对元素化学性质、元素周期系的认识，推动了化学键和分子结构等理论的发展。总之，配位化合物在整个化学领域中具有极为重要的理论和实践意义。

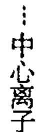
5.1　配合物的基本概念

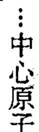
5.1.1　配合物的组成

配合物的组成一般分内界和外界两部分。与中心离子（或原子）紧密结合的中性分子或离子组成配合物的内界，常用方括号括起来。在方括号之外的为外界，例如$[Cu(NH_3)_4]SO_4$。配合物在水溶液中，外界组分可解离出来，内界组分较稳定，几乎不解离。有些配合物的内界不带电荷，本身就是一个中性化合物，如$[CoCl_3(NH_3)_3]$。现以$[Cu(NH_3)_4]SO_4$、$K_4[Fe(CN)_6]$、$[CoCl_3(NH_3)_3]$、$[Ni(CO)_4]$为例说明配合物的组成，并就配合物的有关概念分别加以讨论。但中性配合物如$[CoCl_3(NH_3)_3]$没有外界。



$[CoCl_3(NH_3)_3]$ $[Ni(CO)_4]$





1. 中心原子

配合物是由中心原子和配体组成。中心原子占据配合物的中心位置，是配合物核心。配体围绕中心原子按一定的空间构型与中心原子成键。中心原子称为配合物的形成体，配位的配体称为配位体(或配体)。由于在成键中，是由配位体提供孤对电子，中心原子外围的空原子轨道接受孤对电子，所以中心原子又称为电子对的接受体，配位体又称为电子对的给予体。

作为配合物形成体的中心原子，核外要有空着的原子轨道用来接受电子对，通常是金属阳离子或某些金属原子以及高氧化值的非金属元素。如$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$中的Cu(Ⅱ)，$[Ni(CO)_4]$中的Ni原子，$[SiF_6]^{2-}$中的Si(Ⅳ)。一般讲，这就是 *d* 区元素比 *s* 区和 *p* 区元素的配合物要稳定些的原因。参见表5-1。

表5-1　配合物的形成与元素周期系

H																
Li	Be											B	C	N	O	F
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pa	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
Fr	Ra	Ac														

配位原子

少数稳定配合物形成体　羰合物形成体　螯合物形成体　稳定配合物形成体

2. 配体和配位原子

与中心离子(或原子)结合的中性分子或阴离子叫做配体，例如NH_3、H_2O、CO、OH^-、CN^-、X^-(卤素阴离子)等。提供配体的物质叫做配位剂，如KCN等。有时配位剂本身就是配体，如NH_3、H_2O。

作为配位体，常见于非金属元素的负离子或分子。因为这些元素原子的核外都有未成键的孤对电子。如卤素负离子和含有氧和氮原子的负离子或分子。这些配位体离子或分子中能提供孤对电子的原子称为配位原子，如NH_3中的N、H_2O和OH^-中的O，以及CO和CN中的C原子等。一个配位体中含有一个配位原子称为单价(或单齿)配位体；一

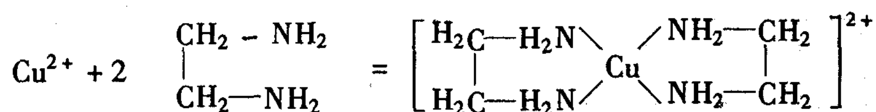
个配位体中含有两个或两个以上的配位原子称多价(或多齿)配位体。单价配位体常见于无机负离子或分子,如 F^-、Cl^-、CN^-、SCN^-、NH_3、H_2O 等,多价配位体常见于有机化合物,如乙二胺、氨基乙酸等。表 5-2 列出了一些常见配体。

表 5-2 一些常见的配体

配体类型	实例						
单齿配体	H_2O: 水	:NH_3 氨	:F^- 氟	:Cl^- 氯	:I^- 碘	$[:C\equiv N]^-$ 氰根离子	$[:OH]^-$ 羟基
多齿配体	$H_2C—CH_2$, H_2N NH_2 乙二胺(cn)		$[O_2C—CO_2]^{2-}$ 草酸根(ox)		$[(OOC—CH_2)_2N—CH_2—CH_2—N(CH_2—COO)_2]^{4-}$ 乙二胺四乙酸根离子(EDTA)		

3. **配位数**

配合物中,与中心离子(或原子)成键的配位原子总数称为中心原子的配位数。对于单价配位体来说,中心原子的配位数就等于配位体的数目,对多价配位体来说,中心原子的配位数仍按参加配位的配位原子的数目来定,但不等于配位体的数目。如在 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 中,Cu^{2+} 的配位数为 4;Cu^{2+} 与 2 个乙二胺配位体形成的配合物,其配位数仍为 4。



中心离子的配位数可从 1 到 12,但最常见的配位数为 4 和 6。

影响中心原子(或离子)配位数的因素有以下几方面:

(1) 中心原子配位数取决于中心原子所带的电荷数。电荷越多,吸引配体的能力就越大,因此配位数也就越多,反之则少。例如 Pt^{2+} 的配位数一般为 4(如$[PtCl_4]^{2-}$),而 Pt^{4+} 的配位数为 6(如$[PtCl_6]^{2-}$)。又如 Cu^{2+} 与 Co^{3+} 的离子半径相近,而 Ag^+ 的半径要大得多。它们核外都具有 6 个以上的空轨道,但它们实际能形成的稳定氨配离子为$[Ag(NH_3)_2]^+$、$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$、$[Cu(NH_3)_6]^{3+}$。

(2) 中心原子配位数取决于中心原子核外空间可利用的空轨道数目。一般地讲,第二周期元素最高价态的离子,核外都有 4 个可利用的空轨道(2*s* 和 2*p* 空着),所以它们的最大配位数可为 4。同理,第三、四周期元素的最高配位数一般为 6。但是,中心原子具有的空轨道数只是提供接受电子对的条件,不一定有多少空轨道数目就能接受多少对电子。

(3) 中心原子配位数取决于中心原子与配位原子相对体积的大小。例如$[AlF_6]^{3-}$、$[AlCl_4]^-$,由于配位原子氯的体积远大于氟的体积,所以在这两个配合物中,Al^{3+} 的配位数分别为 6 和 4。

4. **配离子的电荷**

配离子的电荷等于中心离子和配体二者电荷代数和。例如,$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$,配离子电荷为 $+2+0\times4=+2$。而 $[Fe(CN)_6]^{4-}$,配离子电荷为 $+2+(-1)\times6=-4$。

由于由配离子组成的配合物是电中性的,因此,我们也可以根据外界离子的总电荷来确定配离子的电荷。例如 $K_3[Fe(CN)_6]$ 和 $K_4[Fe(CN)_6]$ 中,配离子的电荷分别为 -3 和 -4。

5.1.2 配位化合物的命名

配位化合物的命名方法在外界和内界一般服从无机化合物的命名原则:

(1) 配合物为配离子化合物,命名时阴离子在前,阳离子在后。若为配位阳离子化合物,则叫"某化某"或"某酸某";若为配位阴离子化合物,则配阴离子与外界阳离子之间用"酸"字连接。

(2) 内界的命名顺序为:配体个数-配体名称-合-中心离子(氧化值),书写时配体前用汉字标明其个数,中心离子后面的括号中用罗马数字标明其氧化值。

(3) 当配体不止一种时,不同配体之间用圆点"·"分开,配体顺序为:阴离子配体在前,中性分子配体在后;无机配体在前,有机配体在后;同类配体的名称按配位原子元素符号的英文字母顺序排列。表 5-3 列出一些配合物的命名实例:

表 5-3 配合物命名实例

化学式	名称	类别
$[Pt(NH_3)_6]Cl_4$	四氯化六氨合铂(Ⅳ)	配位盐
$[CoCl(NH_3)_3(H_2O)_2]Cl_2$	二氯化一氯·三氨·二水合钴(Ⅲ)	
$K_4[Fe(CN)_6]$	六氰合铁(Ⅱ)酸钾	
$K[FeCl_2(OX)(en)]$	二氯·草酸根·乙二胺合铁(Ⅲ)酸钾	
$H[AuCl_4]$	四氯合金(Ⅲ)酸	配位酸
$H_2[PtCl_6]$	六氯合铂(Ⅳ)酸	
$[Ag(NH_3)_2]OH$	氢氧化二氨合银(Ⅰ)	配位碱
$[Ni(NH_3)_4](OH)_2$	二氢氧化四氨合镍(Ⅱ)	
$[CoCl_3(NH_3)_3]$	三氯·三氨合钴(Ⅲ)	中性配合物
$[Cr(OH)_3(H_2O)(en)]$	三羟·水·乙二胺合铬(Ⅲ)	
$[Fe(CO)_5]$	五羰基合铁	

有些配合物有其习惯沿用的名称,不一定符合命名规则,如 $K_4[Fe(CN)_6]$ 称亚铁氰化钾(黄血盐);$H_2[PtCl_6]$ 称氯铂酸;$H_2[SiF_6]$ 称氟硅酸等。

5.2 配位化合物

5.2.1 配位共价键

共价键是指由两个数目相等的成单电子配对而形成的化学键。如果当成键的共同电子对只有一方原子提供时,所形成的共价键称为配位共价键,简称配位键。

大量事实证明,只有某个原子(或离子)在它们的价电子层中有未共用电子对(称为孤对电子),而另一个原子(或离子)的核外空间具有空轨道时,才能互相形成配位共价键,这就是配位键形成的必要条件。必须指出,配位键和共价键的区别仅仅表现在成键的过程中,一旦成键后就没有什么区别了。

从表 5-1 可以看出,稳定配合物的形成区主要在过渡元素区。究其原因就在于过渡区元素原子或离子,如 Cr^{3+}、Mn^{2+}、Fe^{3+}、Co^{2+}、Cu^{2+}、Zn^{2+}等有可利用的$(n-1)d$、ns 和 np 等空原子轨道,因此具有接受配位原子中孤对电子的倾向。中心原子在配位成键的过程中,一般都先进行轨道杂化,并以具有一定空间分布的杂化轨道,与配位原子相应的原子轨道产生最大的重迭形成配位共价键。

中心离子以最外层的轨道(ns、np、nd)组成杂化轨道后和配位原子形成的配位键称为外轨配位键。其对应的配合物叫做外轨型配合物。若中心离子以部分次外层轨道,如$(n-1)d$ 轨道参与组成杂化轨道,则形成内轨配位键,其对应的配合物称为内轨型配合物。

配合物是内轨型或是外轨型,通常以测定配合物的磁矩大小来决定。磁矩可以衡量配合物磁性大小,其单位为波尔磁子(B·M)。配合物中心离子中的未成对电子数目与磁矩有如下近似关系:

$$\mu=\sqrt{n(n+2)}$$

由实测配合物的磁矩大小可近似计算配合物中的成单电子数 n,从而确定是内轨型还是外轨型配合物。例如 Fe^{3+}离子中有 5 个成单电子,对$[FeF_6]^{3-}$的实测磁矩为 5.8(B·M)。由上式可以计算 $n=4.89\approx5$,这表明中心离子中 5 个成单电子保持原样,故$[FeF_6]^{3-}$为外轨型配离子。对$[Fe(CN)_6]^{3-}$的实测磁矩为 2.0(B·M),计算 $n=1.2\approx1$,这表明中心 Fe^{3+}中只有一个成单电子,即 Fe^{3+}的原有 5 个成单电子已经进行了重排布,故为内轨型配合物。

配合物在水溶液中的稳定性是配合物最重要的性质。一般说来,外轨型配位键的极性较大,离子性成分较高,在水溶液中较易离解,稳定性较差。内轨型配合物的极性较小,共价成分高,在水溶液中离解度小,稳定性高。影响配合物在水溶液中稳定性的因素很多,外因有浓度和酸度等,内因要从两方面综合考虑。一是中心离子的电子构型、电荷高低、半径大小等;二是配位原子的电负性,极化变形等。

周期系在 ds 区阳离子外层电子构型为 18 电子型,其极化力和变形性都大,它们与离子半径和变形性都较大的 Cl^-、Br^-、I^-、CN^-等负离子配位成键时,电子层重迭较多,形成较强的配位键,稳定性较高。并且有一定的规律性。如稳定性$[HgCl_4]^{2-}>[HgBr_4]^{2-}$

$>[HgI_4]^{2-}$。

s 区为 8 电子型阳离子，由于其半径大，电荷低，极化变形小，它们与电负性大且变形性较小的 F^-、H_2O 等配位时，其结合力主要为静电引力。大多数为外轨型配合物，稳定性很低。这就是碱金属和碱土金属离子难以形成一般配合物的主要原因。但 *p* 区的某些元素离子，如 Al^{3+}，虽然也属 8 电子型离子，由于其半径小，电荷高，能与 F^-、OH^- 等形成比较稳定的配合物，如 $[AlF_6]^{3-}$、$[AlCl_4]^-$ 等。

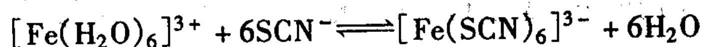
d 区元素离子的外层电子构型为 8 电子和 18 电子构型。随着 $(n-1)d$ 电子数的减少，变形性变小。如果阳离子电荷较高，就表现为类似于同周期左侧的 8 电子型阳离子；反之，随着 *d* 电子数的增加，变形性较大，如果阳离子电荷较低，就表现为接近于同周期右侧的 18 电子型阳离子。因此与不同配位原子既可形成以静电引力为主的配合物，也可形成以共价键为主的配合物。一般来说，前者在水溶液中的稳定性较差，后者在水溶液中的稳定性较高。

由于影响配合物稳定性的因素很多，且很复杂，配合物的键型并非是决定性的因素。外轨型配合物稳定性大于内轨型配合物的例子也很多，如多价配位体形成的配合物，其稳定性就很高，如 EDTA 与金属离子形成的配合物，其稳定性都高（看下一节）。因而 EDTA 在分析化学上获得了广泛的应用。

综上所述，价键理论较好地解释了配合物的形成及稳定性，并取得了一定的成功，但价键理论还有许多缺陷，例如配合物中，同一中心原子的杂化轨道为什么有时是 sp^3 杂化，有时又是 d^2sp^3 杂化？同一配体原子为什么有时形成外轨型配合物，有时形成内轨型配合物？对这些还不能作出满意的解释。尤其是价键理论在解释配合物最突出的颜色特性方面显得无能为力。在这方面晶体场理论的解释获得了成功，但它在解释羰基配合物的形成原因时也遇到了困难。后来，晶体场理论在吸取了分子轨道理论的合理部分后，发展成为配位场理论，在解释配合物的形成等方面更深入了一些，这些本书不予介绍。

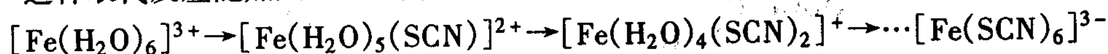
5.2.2 配合物的稳定常数

配合反应大多是在溶液中进行的，由于金属离子在水溶液中大都呈水合状态，所以常称为溶剂化离子，如 $[M(H_2O)_x]^{n+}$。水中的配合反应，是加入的配位体取代（或置换）水合配离子中的配位体水，形成新的配合物的反应。如在 Fe^{3+} 离子的溶液中加入离子，则：



$$[Fe(H_2O)_6]^{3+}+6SCN^- \rightleftharpoons [Fe(SCN)_6]^{3-}+6H_2O$$

这种取代反应随加入 SCN^- 离子的逐步增加而逐步进行，即

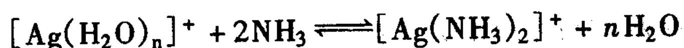


$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} \rightarrow [Fe(H_2O)_5(SCN)]^{2+} \rightarrow [Fe(H_2O)_4(SCN)_2]^{+} \rightarrow \cdots [Fe(SCN)_6]^{3-}$$

又如乙二胺(en)的取代反应：

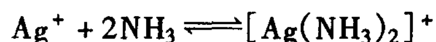
$$[Ni(NH_3)_6]^{2+}+3en \rightleftharpoons [Ni(en)_3]^{2+}+6NH_3$$

通常在书写水合离子时，省略水而直接书写金属离子。如 Ag^+ 溶液与氨溶液的配位反应：



$$[Ag(H_2O)_n]^{+}+2NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^{+}+nH_2O$$

常写成：



$$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+$$

取代反应能否进行，取决于各配合物的相对稳定性。那么，什么是配合物的稳定性呢？这里首先重述平衡的概念。当正反应（配合物生成的）速度与逆反应（配合物离解的）速度相等时，即达平衡状态。上例中：

$$K^{\ominus} = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2}$$

$K^{\ominus}$称为此配位反应的平衡常数，又称为稳定常数。$K^{\ominus}$越大，配合物愈稳定，$K^{\ominus}$的倒数称为配合物的离解常数，又叫不稳定常数。

无机配位反应一般都是逐步形成的，即是分级进行的，例如上述反应是分为两步进行的，每一步都有每一步的平衡常数，称为分级平衡常数。具体实例如下：

第一步　$Ag^+ + NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)]^+$

$$K_1^{\ominus} = \frac{[Ag(NH_3)^+]}{[Ag^+][NH_3]} = 10^{3.04}$$

第二步　$[Ag(NH_3)]^+ + NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+$

$$K_2^{\ominus} = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag(NH_3)^+][NH_3]} = 10^{4.11}$$

总的稳定常数等于分级常数的乘积，即

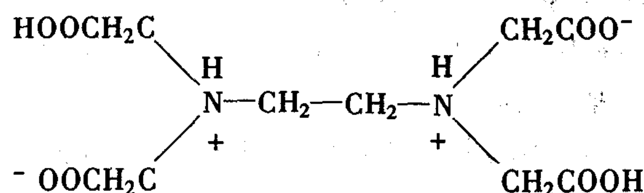
$$K^{\ominus} = K_1^{\ominus} K_2^{\ominus} = 10^{7.15}$$

无机配合物的稳定性差（$K^{\ominus}$较小），主要是由于各分步的平衡常数都较小。在配合反应过程中，各种不同配位数的配合物同时存在，只有在过量配位剂存在下，才能完全形成配位数最多的配合物。这样，在滴定过程中，金属离子的浓度不可能发生突跃的变化，因此无机配位剂的应用受到了限制。

有机配位剂，特别是氨羧配位剂可与金属离子形成稳定的、而且组成一定的配合物，克服了无机配位剂的缺点，在分析化学中的应用得到了迅速的发展。其中应用最多的是氨羧配位剂。

利用氨羧配位剂与金属离子的配位反应来进行的滴定分析方法称为氨羧配位滴定。

氨羧配位剂大部分是以氨基二乙酸基团$[-N(CH_2COOH)_2]$为基体的有机配合物（或称螯合剂），这类配位剂中含有配位能力很强的氨氮和羧氧两种配位原子，它们能与多数金属离子形成稳定的可溶性配合物。氨羧配合剂的种类很多，其中最常见的是乙二胺四乙酸：



两个羧基上的H^+转移到N原子上，形成双偶极离子。

乙二胺四乙酸简称EDTA或EDTA酸，为简便计，用H_4Y表示其分子式。由于它在水中的溶解度很小（在20℃时，每100mL水中能溶解0.02g），所以常用它的二钠盐

($Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$，相对分子量 372.26)，也简称 EDTA。后者溶解度较大(20℃时，每 100mL 水中能溶解 11.1g)，其饱和水溶液的浓度约为 $0.3mol \cdot L^{-1}$。

当 H_4Y 溶解于酸性水溶液中时，它的两个羧基可再接受 H^+ 而形成 H_6Y^{2+}，这样 EDTA 就相当于六元酸。

常见的氨羧配位剂还有如下几种：环己烷二胺四乙酸，简称 CyDTA、DCyTA 或 DCTA；乙二醇二乙醚二胺四乙酸，简称 EGTA；乙二胺四丙酸，简称 EDTP 等。

5.2.3 EDTA 与金属离子的配合物及其稳定性

EDTA 分子中具有六个可与金属离子形成配位键的原子，因此 EDTA 能与许多金属离子形成稳定的配合物。例如 EDTA 与 Ca^{2+} 和 Fe^{3+} 的配合物的结构如图 5－1 所示。从图可以看出，EDTA 与金属离子配合时形成五个五元环。具有这种环状结构的配合物称为螯合物，又称为内配合物。从配合物的研究知道，只有具有五元环或六元环的螯合物才很稳定，而且所形成的环愈多，螯合物就愈稳定。

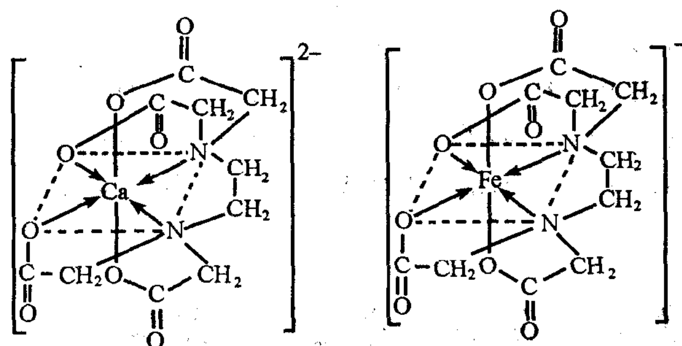


图 5－1　EDTA 与 Ca^{2+}、Fe^{3+} 配合物的结构示意图

由于多数金属离子的配位数不超过 6，所以 EDTA 与金属离子形成摩尔比(即配位比)为 1:1 的配合物。这样就不存在分步配合现象。

无色金属离子与 EDTA 生成的配合物仍是无色的，这给滴定分析选择指示剂带来了方便。

为讨论方便，金属离子与 EDTA 形成配合物的反应，可略去式中的电荷，简写成：

$$M + Y = MY \tag{5-1}$$

其稳定常数为：

$$K^{\ominus}_{MY} = \frac{[MY]}{[M][Y]} \tag{5-2}$$

式中 $K^{\ominus}_{MY}$ 为金属——EDTA 配合物的稳定常数。

一些常见的金属离子与 EDTA 的配合物的稳定常数参见表 5－2。

表 5－2 所列数据是指配位反应达平衡时 EDTA 全部成为 Y^{4-} 的情况下的稳定常数，而未考虑 EDTA 其它型体存在。但只有在强碱溶液($pH \geq 12$)中，$[Y]_{总} = [Y]$。而且在金属离子的浓度未受其他条件影响时，式(5－2)才适用。

表 5-2　EDTA 与一些常见金属离子的配合物的稳定常数

（溶液离子强度 I=0.1，温度 20℃）

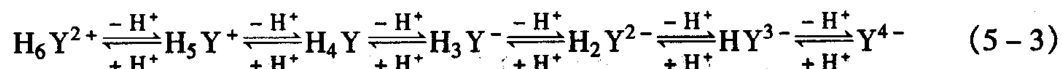
阳离子	$\lg K^{\ominus}_{MY}$	阳离子	$\lg K^{\ominus}_{MY}$	阳离子	$\lg K^{\ominus}_{MY}$
Na^+	1.66	Ce^{3+}	15.98	Cu^{2+}	18.80
Li^+	2.79	Al^{3+}	16.1	Hg^{2+}	21.8
Ba^{2+}	7.76	Co^{2+}	16.31	Cr^{3+}	23.0
Sr^{2+}	8.63	Cd^{2+}	16.46	Th^{4+}	23.2
Mg^{2+}	8.69	Zn^{2+}	16.50	Fe^{3+}	25.1
Ca^{2+}	10.69	Pb^{2+}	18.04	V^{3+}	25.90
Mn^{2+}	14.04	Y^{3+}	18.09	Bi^{3+}	27.94
Fe^{2+}	14.33	Ni^{2+}	18.67		

EDTA 配合物的稳定性随金属离子的不同而不同。碱金属离子的配合物最不稳定；碱土金属离子的配合物 $\lg K^{\ominus}_{MY}=8\sim11$；过渡元素、稀土元素、$Al^{3+}$ 的配合物 $\lg K^{\ominus}_{MY}=15\sim19$；三价、四价金属离子和 Hg^{2+} 的配合物 $\lg K^{\ominus}_{MY}>20$。这些配合物稳定性的差别，主要决定金属离子本身的离子电荷、离子半径和电子层结构。这些是金属离子方面影响配合物稳定性大小的本质因素。此外，溶液的酸度、温度和其他配位剂的存在等外界条件也影响配合物的稳定性。

5.3 外界条件对配合物的稳定性的影响

5.3.1 EDTA 的酸效应系数

EDTA 为四元弱酸，分子中的两个氮原子由于孤对电子，所以在水溶液中接受两个质子后形成正二价的六元弱酸（H_6Y^{2+}），故有六级离解平衡：



$$H_6Y^{2+} \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} H_5Y^+ \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} H_4Y \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} H_3Y^- \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} H_2Y^{2-} \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} HY^{3-} \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} Y^{4-} \quad (5-3)$$

EDTA 的水溶液总是以 H_6Y^{2+}、H_5Y^+、H_4Y、H_3Y^-、H_2Y^{2-}、HY^{3-}、Y^{4-} 七种型体存在的。在不同的酸度下，各种型体的浓度是不相同的。从式（5-3）可知，酸度越高，平衡向左移动，$[Y^{4-}]$越小；酸度越低，平衡向右移动，$[Y^{4-}]$越大。在不同的 pH 值时各种型体的分布如图 5-2 所示。

从图 5-2 可以看出，在 $pH<1$ 的强酸性溶液中，EDTA 主要以 H_6Y^{2+} 型体存在，$pH=2.75\sim6.24$ 的溶液中，主要以 H_2Y^{2-} 型体存在；$pH=6.24\sim10.34$ 的溶液中，主要以 HY^{3-} 型体存在；$pH\geqslant12$ 时几乎完全以 Y^{4-} 型体存在。

酸效应系数表示 EDTA 各种型体浓度之和，即 EDTA 的总浓度$[Y]_{总}$与能参加配位反应的 Y^{4-} 的浓度之比，用符号 $\alpha_{Y(H)}$ 表示，即：

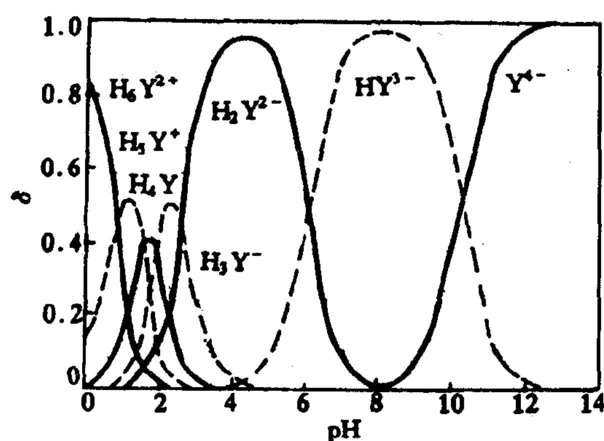


图 5-2 EDTA 分布曲线

$$
\begin{aligned}
\alpha_{Y(H)} &= \frac{[Y]_{总}}{[Y^{4-}]} \\
&= \frac{[Y^{4-}]+[HY^{3-}]+[H_2Y^{2-}]+[H_3Y^-]+[H_4Y]+[H_5Y^+]+[H_6Y^{2+}]}{[Y^{4-}]} \\
&= 1+\frac{[H^+]}{K_6^{\ominus}}+\frac{[H^+]^2}{K_6^{\ominus}K_5^{\ominus}}+\frac{[H^+]^3}{K_6^{\ominus}K_5^{\ominus}K_4^{\ominus}}+\frac{[H^+]^4}{K_6^{\ominus}K_5^{\ominus}K_4^{\ominus}K_3^{\ominus}} \\
&\quad +\frac{[H^+]^5}{K_6^{\ominus}K_5^{\ominus}K_4^{\ominus}K_3^{\ominus}K_2^{\ominus}}+\frac{[H^+]^6}{K_6^{\ominus}K_5^{\ominus}K_4^{\ominus}K_3^{\ominus}K_2^{\ominus}K_1^{\ominus}}
\end{aligned}
\tag{5-4}
$$

$[Y]_{总}$可视为 EDTA 的分析浓度 c_Y，所以

$$
\alpha_{Y(H)}=\frac{c_Y}{[Y^{4-}]} \tag{5-5}
$$

由式(5-4)可见，酸效应系数与溶液的酸度有关，不同 pH 值时 $\alpha_{Y(H)}$的值列于表 5-3。

表 5-3 不同 pH 值的

pH	$\lg\alpha_{Y(H)}$	pH	$\lg\alpha_{Y(H)}$	pH	$\lg\alpha_{Y(H)}$
0.0	23.64	3.4	9.70	6.8	3.55
0.4	21.32	3.8	8.85	7.0	3.32
0.8	18.08	4.0	8.44	7.5	2.78
1.0	18.01	4.4	7.64	8.0	2.26
1.4	16.02	4.8	6.84	8.5	1.77
1.8	14.27	5.0	6.60	9.0	1.29
2.0	13.51	5.4	5.69	9.5	0.83
2.4	12.19	5.8	4.98	10.0	0.45
2.8	11.09	6.0	4.65	11.0	0.07
3.0	10.60	6.4	4.06	12.0	0.00

从表 5 - 3 可以看出,多数情况下 $\alpha_{Y(H)}$ 不等于 1,[Y]总是大于[Y^{4-}],只有在 pH≥12 时,$\alpha_{Y(H)}$ 才等于 1,$[Y]_{总}=[Y^{4-}]$,而前面讨论的稳定常数是$[Y_{总}]=[Y^{4-}]$时的稳定常数,不能在 pH 值小于 12 时应用。要了解不同酸度下配合物的稳定性,就必须考虑到$[Y^{4-}]$与$[Y]_{总}$的关系。从式(5 - 4)得:

$$[Y]_{总}=[Y^{4-}]\alpha_{Y(H)} \tag{5-6}$$

将式(5 - 6)代入式(5 - 2)则得:

$$\frac{[MY]}{[M][Y_{总}]}=\frac{K^{\ominus}_{MY}}{\alpha_{Y(H)}}=K^{\ominus\prime}_{MY} \tag{5-7}$$

式(5 - 7)中 $K^{\ominus\prime}_{MY}$是考虑了在一定酸度条件下的 EDTA 与金属离子配合物的稳定常数,称为条件稳定常数。它的大小说明了溶液酸度影响下配合物的实际稳定程度。用式(5 - 7)可以计算条件稳定常数,式(5 - 7)用对数形式表示为:

$$\lg K^{\ominus\prime}_{MY}=\lg K^{\ominus}_{MY}-\lg\alpha_{Y(H)} \tag{5-8}$$

[例 5 - 1] 计算 pH = 2.0 和 pH = 5.0 时的 $\lg K^{\ominus\prime}_{ZnY}$值。

解: 已知 $\lg K^{\ominus}_{ZnY}=16.5$

(1) pH = 2.0 时,查表 5 - 3 得,$\lg\alpha_{Y(H)}=13.5$

所以 $\lg K^{\ominus\prime}_{ZnY}=\lg^{\ominus}_{ZnY}-\lg\alpha_{Y(H)}=16.5-13.5=3.0$

(2) pH = 5.0 时,$\lg\alpha_{Y(H)}=6.6$

所以 $\lg K^{\ominus\prime}_{ZnY}=\lg K^{\ominus}_{ZnY}-\lg\alpha_{Y(H)}=16.5-6.6=9.9$

由上式可见,若在 pH = 2 时滴定 Zn^{2+},由于 Y 与 H^{+} 的结合 $\lg\alpha_{Y(H)}$(值高达 13.5),ZnY 配合物很不稳定,$K^{\ominus\prime}_{ZnY}$ 值仅为 3.0。而在 pH = 5.0 时滴定 Zn^{2+},$\lg\alpha_{Y(H)}$ 为 6.6,$\lg K_{\ominus\prime ZnY}$值达 9.9,ZnY 配合物很稳定,配位反应进行完全。这说明在配位滴定分析中选择和控制酸度有着重要意义。从表 5 - 3 可知,pH 值越大,$\lg\alpha_{Y(H)}$值越小,条件稳定常数越大,配位反应越完全。但 pH 值太大,金属离子会水解生成氢氧化物沉淀,此时难以用 EDTA 直接滴定该种金属离子。因此滴定不同的金属离子,有不同的允许的最低 pH 值。

允许的最低 pH 值取决于允许误差和检测终点的准确度。若允许相对误差为 ±0.1%,则根据终点误差公式可得:

$$\lg c\cdot K^{\ominus\prime}_{MY}\geq 6 \text{①} \tag{5-9}$$

如果 $c=10^{-2}mol\cdot L^{-1}$,则上式应为 $\lg K^{\ominus\prime}_{MY}\geq 8$,根据此要求和式(5 - 9) 和式(5 - 7)可得:

$$\lg\alpha_{Y(H)}\leq\lg K^{\ominus}_{MY}-8 \tag{5-10}$$

将各金属离子的 $\lg K^{\ominus}_{MY}$值代入上式,可求出对应的最大 $\lg\alpha_{Y(H)}$值,再从表 5 - 3 查得对应的最小 pH 值,将金属离子的 $\lg K^{\ominus}_{MY}$值与最小 pH 值绘成的曲线,称为 EDTA 的酸效应曲线或林旁(Ringbom)曲线,如图 5 - 3 所示。图中金属离子位置所对应的 pH 值就是该金属对应的最小 PH 值。这给分析化学中考虑酸度条件的影响带来了极大的方便。

---

① 此式的推导可参阅彭崇慧等编的《定量化学分析简明教程》,北京大学出版社,1985 年,第 156 页。

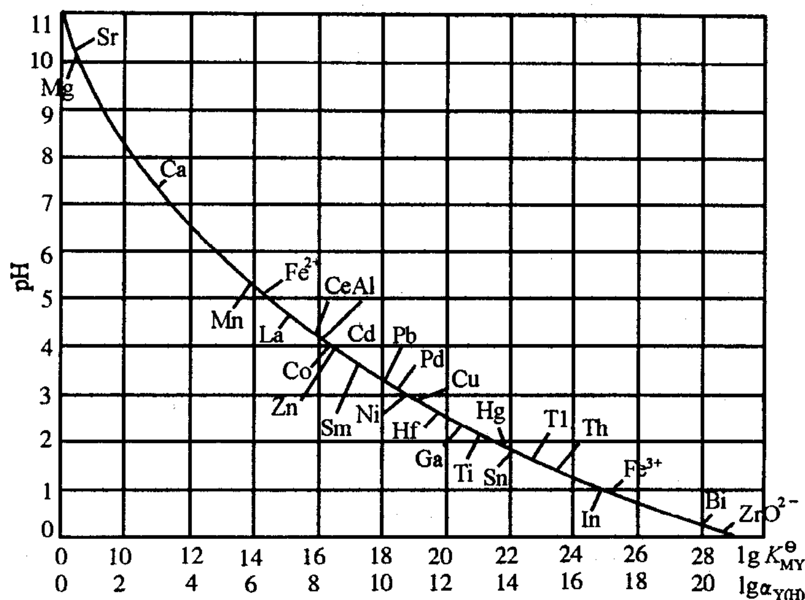
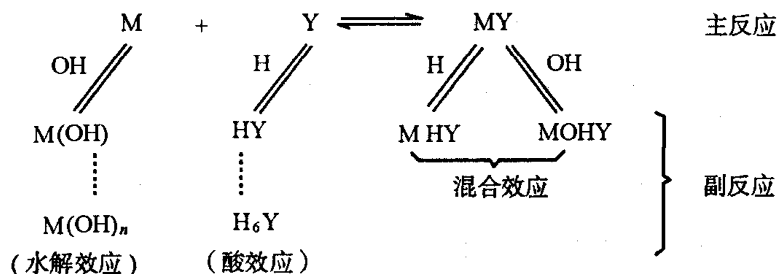


图 5-3 林旁曲线(金属离子浓度 0.01mol·L^{-1})

5.3.2 酸度和其它配位剂对金属离子的影响

以上讨论 EDTA 的酸效应及其对配合物稳定性的影响,这是主要的。此外还应考虑到酸度对金属离子的浓度和配合物的浓度也有影响,所以平衡常数应包括如下副反应:



在不同酸度条件下,类似于 EDTA 的酸效应系数(α_Y),金属离子的水解效应和配合物的混合效应也有相应的水解效应系数(α_M)和混合效应系数(α_{MY})。它们的公式类似式(5-7),即

$$K_{MY}^{\ominus''} = K_{MY}^{\ominus} \times \frac{\alpha_{MY}}{\alpha_M \alpha_Y} \tag{5-11}$$

$K_{MY}^{\ominus''}$也称条件稳定常数,或称为某酸度条件下配合物 MY 的表观稳定常数。$K_{MY}^{\ominus''}$数值的大小较全面地反映了配合物在一定酸度条件下的实际稳定程度。表 5-4 是根据式(5-11)计算的常见金属离子的 EDTA 配合物 MY 在不同酸度条件下的 $K_{MY}^{\ominus''}$值。

应用 $K_{MY}^{\ominus''}$值来考虑各种因素的影响比用 $K_{MY}^{\ominus'}$要全面些。为了控制所需的 pH 值,常用到缓冲溶液。例如在 pH = 10 时滴定 Zn^{2+},加入氨-氯化铵缓冲溶液,生成$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$,而防止生成 $Zn(OH)_2$ 沉淀。NH_3 称为辅助配位剂,辅助配位剂与金属离子的配位效应也影响 EDTA 与金属离子配合物的稳定性。因此,在这种情况下还要考虑配

位剂的配位效应。如果加入的辅助配位剂浓度大,它的影响就可能变成主要影响。如果加入辅助配位剂与金属离子形成的配合物比 EDTA 与金属离子形成的配合物更稳定,则将掩蔽金属离子,使其不能被 EDTA 滴定。

表 5-4　不同 pH 值时常见金属离子的 $\lg K_{MY}^{\ominus'}$ 值

金属离子 \ pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Al^{3+}		0.5	3.2	5.6	7.7	9.7	10.5	8.6	6.6	4.6	2.5				
Ba^{2+}						1.4	3.1	4.4	5.5	6.4	7.3	7.7	7.8	7.7	7.3
Bi^{3+}	1.6	5.5	8.8	10.7	11.9	12.9	13.7	14.0	14.1	14.0	13.9	13.3	12.4	11.4	10.4
Ca^{2+}					2.3	4.2	6.0	7.3	8.4	9.3	10.2	10.6	10.7	10.4	9.7
Cd^{2+}		1.2	4.0	6.1	8.0	10.0	11.8	13.1	14.2	15.0	15.5	14.4	12.0	8.4	4.5
Co^{2+}		1.2	3.9	6.0	7.9	9.8	11.6	12.9	13.9	14.5	14.7	14.0	12.1		
Cu^{2+}		3.6	6.3	8.4	10.3	12.3	14.1	15.4	16.3	16.6	16.6	16.1	15.7	15.6	15.6
Fe^{2+}			1.7	3.8	5.8	7.8	9.6	10.9	12.0	12.8	13.2	12.7	11.8	10.8	9.8
Fe^{3+}	5.3	8.4	11.7	14.0	14.8	14.9	14.7	14.1	13.7	13.6	14.0	14.3			
Hg^{2+}	3.8	6.7	9.4	11.2	11.4	11.4	11.2	10.5	9.6	8.8	8.4	7.7	6.8	5.8	4.8
Mg^{2+}						2.2	4.0	5.3	6.4	7.3	8.2	8.5	8.2		
Mn^{2+}			1.6	3.7	5.6	7.5	9.3	10.6	11.7	12.6	13.4	13.4	12.6	11.6	10.6
Ni^{2+}		3.6	6.3	8.3	10.2	12.1	13.9	15.2	16.3	17.1	17.4	16.9	15.3		
Pb^{2+}		2.6	5.4	7.4	9.5	11.5	13.3	14.5	15.2	15.2	14.8	13.9	10.6	7.6	4.6
Sr^{2+}						2.1	3.9	5.2	6.3	7.2	8.1	8.5	8.6	8.5	
Th^{4+}	2.0	6.0	9.7	12.5	14.6	15.9	16.8	17.4	18.2	19.1	20.0	20.4	20.5	20.5	20.5
Zn^{2+}		1.3	4.0	6.1	8.0	10.0	11.8	13.1	14.2	14.9	13.6	11.0	8.0	4.7	1.0

5.4 配位滴定法

5.4.1 滴定曲线

在配位滴定中,随着配位剂的不断加入,被滴定的金属离子的浓度[M]就不断地减少,其变化情况与酸碱滴定类似。在化学计量点附近 pM 值(-lg[M])发生突变。

现只考虑 EDTA 的酸效应,并计算在滴定过程中不同阶段被测金属离于浓度,据此绘出滴定曲线。

现以 $0.01mol \cdot L^{-1}$EDTA 标准溶液滴定 20.00mL $0.01mol \cdot L^{-1}$ Ca^{2+} 溶液为例。

1．pH = 12 时的滴定曲线

从表 5 - 3 查得 pH = 12，$\lg\alpha_{Y(H)}=0$，即 $\alpha_{Y(H)}=1$，所以

$$K_{CaY}^{\ominus\prime}=K_{CaY}^{\ominus}=10^{10.69}$$

滴定前：

$$[Ca^{2+}]=0.01mol\cdot L^{-1}$$

所以
$$pCa=-\lg[Ca^{2+}]=\lg0.01=2.0$$

化学计量点前：设加入 EDTA 溶液 19.98mL，此时还剩余 Ca^{2+} 溶液 0.02mL，所以

$$[Ca^{2+}]=\frac{0.01\times0.02}{20+19.98}=5\times10^{-6}mol\cdot L^{-1}$$

$$pCa=5.3$$

化学计量点：Ca^{2+} 与 EDTA 几乎全部生成 CaY，即

$$CaY\approx0.01\times\frac{20.00}{20.00+20.00}=5\times10^{-3}mol\cdot L^{-1}$$

同时，$[Ca]=[Y]\approx x\,mol\cdot L^{-1}$，根据式(5 - 7)得：

$$\frac{[CaY]}{[Ca][Y]}=K_{CaY}$$

$$\frac{5\times10^{-3}}{x^{2}}=10^{10.69}$$

$$x=3.2\times10^{-7}mol\cdot L^{-1}$$

$$pCa=6.5$$

化学计量点后：设加入 20.02mL EDTA 溶液，此时 EDTA 过量 0.02mL，所以

$$[Y]=\frac{0.01\times0.02}{20.00+20.02}=5\times10^{-6}mol\cdot L^{-1}$$

同时，$[CaY]\approx5\times10^{-3}mol\cdot L^{-1}$，代入式(5 - 7)得：

$$\frac{5\times10^{-3}}{[Ca]\times5\times10^{-6}}=10^{10.69}$$

$$[Ca]=10^{-7.69}\qquad pCa=7.69$$

根据计算所得数据，绘制滴定曲线，如图 5 - 4 所示。

2．pH = 9 时的滴定曲线

从表 5 - 3 查 pH = 9，$\lg\alpha_{Y(H)}=1.29$，即 $\alpha_{Y(H)}=10^{1.29}$

$$K_{CaY}^{\ominus\prime}=\frac{K_{CaY}^{\ominus}}{\alpha_{Y(H)}}=\frac{10^{10.69}}{10^{1.29}}=10^{9.4}$$

根据 $K_{CaY}^{\ominus\prime}$ 的数值，按照 pH = 12 时的计算方法，同样可求出 pH = 9 时各点的 pCa 值。

按照同样的方法，可以计算其他 pH 值时各点的 pCa 值，并绘制滴定曲线，如图 5 - 4 所示。

从图 5 - 4 可以看出，用 EDTA 滴定某一金属离子时，滴定曲线突跃长短是随溶液 pH 值而变化的。这是由于配合物的条件稳定常数 $K_{MY}^{\ominus\prime}$ 的大小随 pH 值而改变的缘故。pH 值愈大，条件稳定常数愈大，配合物愈稳定，滴定曲线的化学计量点附近 pCa 突跃愈

长;pH 值愈小,突跃愈短。当 pH = 7 时,$\lg K_{CaY}^{\ominus'} = 7.3$,滴定曲线上就看不出突跃了。由此可见,溶液 pH 值的选择在 EDTA 配位滴定中是非常重要的。

如果被滴定的金属离子易水解或易与其他配位剂形成配合物,则化学计量点前曲线的位置高低会改变。例如在氨缓冲溶液中滴定 Ni^{2+},由于 Ni^{2+} 与 NH_3 易形成 $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$,使被滴定的 Ni^{2+} 的初浓度减小,因而滴定曲线在化学计量点前一段的位置升高。pH 值愈大,NH_3 的浓度愈大,NH_3 越易与 Ni^{2+} 形成配合物,游离的 Ni^{2+} 浓度愈小,位置升高愈明显。图 5-5 说明了这种变化情况。

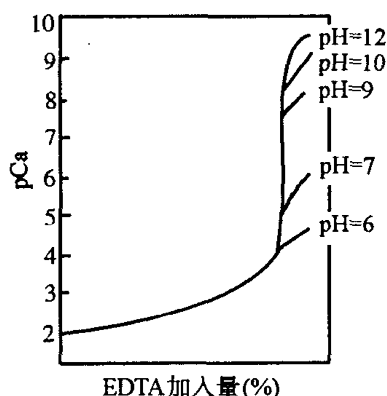


图 5-4 0.01mol·L⁻¹EDTA 滴定 0.01mol·L⁻¹的 Ca^{2+} 的滴定曲线

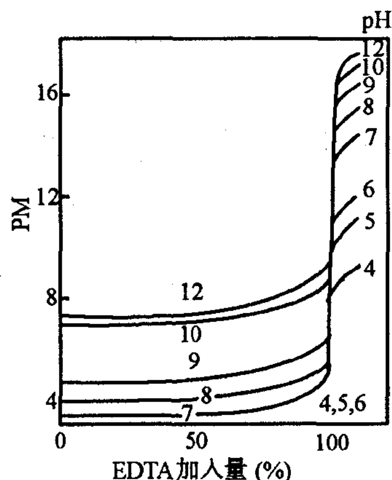


图 5-5 0.01mol·L⁻¹的 Ni^{2+} 溶液用 EDTA 滴定的滴定曲线

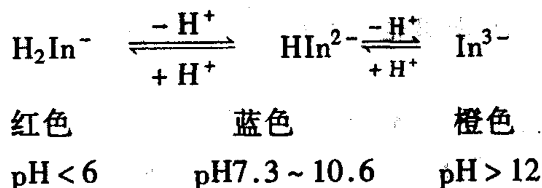
(溶液中 $[NH_3] + [NH_4^+] = 0.1 mol \cdot L^{-1}$)

这类曲线受两个效应的影响。化学计量点前曲线位置主要因 pH 值对辅助配位剂配合效应的影响而改变;化学计量点后曲线位置,主要是 pH 值对 EDTA 酸效应的影响而改变。从图 5-5 可以看出,pH = 9 时,pNi 突跃最长,滴定终点指示剂变色最敏锐。因此在选择溶液的 pH 值时,必须综合考虑两种效应。

5.4.2 金属指示剂

1. 金属指示剂的性质和作用原理

金属指示剂是一些有机配位剂,与金属离子形成有色配合物,其颜色与游离的指示剂不同,所以这种指示剂称为金属指示剂。现以铬黑 T 为例说明其作用原理。铬黑 T 是一个三元酸,第一级电离极容易,第二级和第三级电离极则较难($pK_2^{\ominus} = 6.3$, $pK_3^{\ominus} = 11.6$),在溶液中存在着下列平衡。



$$H_2In^- \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} HIn^{2-} \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} In^{3-}$$

红色　　　　蓝色　　　　橙色

pH < 6　　　pH7.3 ~ 10.6　　　pH > 12

铬黑 T 与许多金属阳离子,如 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Zn^{2+} 等形成酒红色的配合物。如果用

EDTA滴定这些金属离子,在pH值8~10的溶液加铬黑T指示剂,滴定前它与少量金属离子形成酒红色的配合物,绝大部分金属离子处于游离状态。随着EDTA的滴入,游离金属离子与EDTA形成配合物,待游离金属离子几乎完全形成配合物后,继续滴加EDTA时,由于EDTA与金属离子配合物的条件稳定常数大于铬黑T与金属离子配合物的条件稳定常数,因此EDTA夺取指示剂配合物中的金属离子,使指示剂游离出来,溶液显示游离铬黑T的蓝色,指示出滴定终点的到达。

2. 金属指示剂应具备的条件

作为金属指示剂,必须具备下列条件:

(1) 在滴定的pH范围内,指示剂与指示剂金属离子配合物两者的颜色有显著的差别,这样才能使终点颜色变化明显。

(2) 指示剂与金属离子形成的有色配合物要适当稳定,但指示剂与金属离子配合物的 $K^{\ominus\prime}_{MIn} < K^{\ominus\prime}_{MY}$,这样在滴定到达化学计量点时指示剂才能被EDTA置换出来,显示终点的颜色变化。如果MIn不太稳定,则在化学计量点前指示剂就开始游离出来,使终点变色不敏锐,并使终点提前出现而引入误差。另一方面,如果MIn很稳定,而不能被EDTA置换,则加入大量EDTA也达不到终点,这种现象称为指示剂的封闭。例如铬黑T能被 Fe^{3+}、Al^{3+}、Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 等离子封闭。

为了消除封闭现象,可以加入适当的配位剂来掩蔽能封闭指示剂的离子。

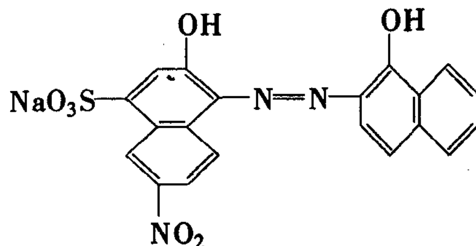
(3) 指示剂与金属离子形成的配合物应易溶于水,如果生成胶体溶液或沉淀,在滴定时指示剂与EDTA的置换作用进行缓慢而使终点拖长,这种现象称为指示剂的僵化。例如用PAN作指示剂,在温度较低时,易发生僵化。

为了避免指示剂的僵化,可以加入有机溶剂或将溶液加热,以增大有关物质的溶解度,同时在接近终点时要慢滴多摇。

金属指示剂多数是具有双键的有色有机化合物,易受日光、氧化剂、空气等作用而分解,有些在水溶液中不稳定,有些日久会变质,为了避免指示剂变质,常用中性盐与指示剂混合配成固体指示剂使用。一般指示剂都不宜放久,最好是用时新配。

3. 常见的金属指示剂

(1) 铬黑T(Eriochrome Black T,简称BT或EBT)



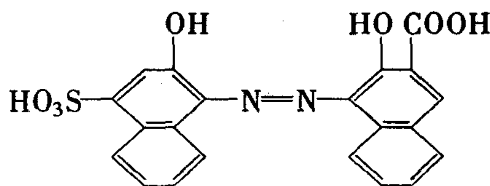
铬黑T是黑褐色粉末,带有金属光泽,使用时最适宜的pH值范围是9~10。在此酸度溶液中可用EDTA直接滴定 Mg^{2+}、Zn^{2+}、Cd^{2+}、Pb^{2+} 等。

铬黑T的水溶液易发生分子聚合而变质,尤其在pH<6.3时最为严重,加入三乙醇胺可防止聚合。

在碱性溶液中,BT易为空气中氧及氧化性离子(如 Mn^{4+}、Ce^{4+} 等)氧化而褪色,加入

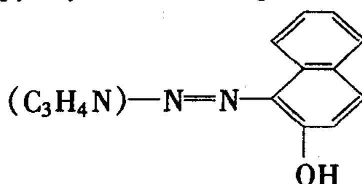
盐酸羟胺或抗坏血酸等可防止氧化。BT 常与 NaCl、KNO_3 等中性盐混合配成固体混合物(1:100)使用。

(2) 钙指示剂(Calcon-Carboxylic Acid)



钙指示剂也是一种酸碱指示剂,它在 pH = 7 左右时呈紫色,pH = 12 ~ 13 时呈蓝色,它与 Ca^{2+} 离子形成酒红色配合物,常用在 pH = 12 时的 EDTA 配位滴定中,以测定 Ca^{2+} 离子。钙指示剂在 EDTA 配位滴定中能被 Fe^{3+}、Al^{+}、Cu^{2+}、Ni^{2+}、Co^{2+}、Mn^{2+}、Ti^{4+} 等金属离子封闭。钙指示剂的水溶液不稳定,常与 NaCl(1:100)混合配成固体指示剂。

(3) PAN 指示剂[1 - (2 - pyridylazo) - 2 - naphthol]



PAN 指示剂为橙红色针状结晶体,难溶于水,常用乙醇配成溶液使用,其结构式如上所示。

PAN 在 pH 值为 2.0 ~ 12.2 时呈现黄色,它与 Cu^{2+}、Bi^{3+}、Cd^{2+}、Hg^{2+}、Zn^{2+}、Pb^{2+}、Fe^{2+}、Ni^{2+}、In^{3+}、Mn^{2+}、Ti^{4+} 及稀土金属离子形成紫红色配合物。但形成的这些紫红色配合物除 Cu^{2+} 离子外,其溶解度都很小,且易形成胶体溶液。当 PAN 指示剂应用于 EDTA 的配位滴定中时,滴定终点的色变很缓慢。为解决这种指示剂的僵化作用,常采用返滴定法。

所谓返滴定法,是在待测的金属离子溶液中加入(已知量的)过量的 EDTA 溶液,并同时加入 PAN 指示剂。然后用标准 Cu^{2+} 离子溶液滴定这过量部分的 EDTA。滴定终点由黄色(PAN 本色)转变为紫红色(Cu—PAN 色)。PAN 指示剂在 EDTA 配位滴定中能被 Ni^{2+} 离子封闭。

常用的金属离子指示剂还有二甲酚橙、磺基水杨酸、酸性铬蓝 K 等,这里不一一列举。

5.4.3 提高配位滴定选择性的方法

由于 EDTA 能和许多种金属离子形成配合物,而被滴定溶液中常可能存在几种金属离子,因而在滴定时可能彼此干扰。如何提高选择性,避免干扰,分别滴定某一种或某几种离子,是配位滴定中要解决的重要问题。

1. 控制溶液的酸度

前面提到,用 EDTA 滴定单独一种离子时,满足 $\lg c \cdot K_{MY}^{\ominus'} \geq 6$ 的条件就可以准确滴定,误差≤0.1%。但当溶液有两种以上的金属离子共存时,情况就比较复杂。若溶液中

含有金属离子 M 和 N,它们均可与 EDTA 形成配合物,两者浓度相同,$K_{MY}^{\ominus'} > K_{NY}^{\ominus'}$,则当用 EDTA 滴定时,首先被滴定的是 M。如果 $K_{MY}^{\ominus'}$与 $K_{NY}^{\ominus'}$相差足够大,则 M 定量反应后 EDTA 才与 N 作用,这样就能在 N 存在时准确滴定 M。那么,$K_{MY}^{\ominus'}$与 $K_{NY}^{\ominus'}$相差多少,在干扰离子 N 存在下,才能准确滴定 M 离子呢?按近似误差公式可推导出下式:

$$\frac{c_M \cdot K_{MY}^{\ominus}}{c_N \cdot K_{NY}^{\ominus}} \geqslant 10^5 \tag{5-12}$$

若
$$c_M = c_N$$

则
$$\Delta \lg K^{\ominus} \geqslant 5 \tag{5-13}$$

这就是说,在混合离子的滴定中,要在干扰离子 N 存在下准确滴定 M 离子,必须满足 $\lg c \cdot K_{MY}^{\ominus'} \geqslant 8$ 和式(5-12)的要求。

例如当溶液中 Bi^{3+}、Pb^{2+}浓度皆为 $10^{-2} mol \cdot L^{-1}$时,要选择滴定 Bi^{3+}、Pb^{2+}是否有干扰,从表 5-2 可知,$\lg K_{BiY}^{\ominus} = 27.94$,$\lg K_{PbY}^{\ominus} = 18.04$。根据式(5-13),$\Delta \lg K^{\ominus} = 27.94 - 18.04 = 9.9 > 5$,故可选择滴定 Bi^{3+} 而 Pb^{2+}不干扰。由 EDTA 的酸效应曲线直接查到滴定 Bi^{3+} 的允许的最小 pH 值约为 0.7(也可按式(5-10)计算确定滴定允许的最小 pH 值),即要求 $pH \geqslant 0.7$ 时滴定 Bi^{3+}。但在 $pH \approx 2$ 时,Bi^{3+}将开始水解析出沉淀,故适宜的酸度范围为 $pH = 0.7 \sim 2$,通常在 $pH = 1$ 时进行滴定,以保证滴定时没有铋的水解产物析出,此时 pb^{2+}不会与 EDTA 形成配合物。

应该指出,在考虑滴定的适宜 pH 范围时,还应注意所选用指示剂的合适 pH 值范围。例如滴定 Fe^{3+}时,用磺基水杨酸作指示剂,在 $pH = 1.5 \sim 2$ 范围内,它与 Fe^{3+}形成的配合物呈红色,若控制在范围,那么用 EDTA 直接滴定 Fe^{3+},终点由红色变亮黄色,色变敏锐,而且 Al^{3+}、Ca^{2+}及 Mg^{2+}不干扰。

2. 掩蔽和解蔽的方法

若被测金属离子的配合物与干扰离于的配合物的稳定常数相差不大,就不能用控制酸度的方法消除干扰,此时需利用掩蔽剂来降低干扰离子的浓度以消除干扰。应用掩蔽法,要求干扰离子存在的量不能太大,否则得不到满意的结果。下面介绍几种掩蔽法。

(1) 配位掩蔽法

例如,Al^{3+}和 Zn^{2+}共存时,若用 EDTA 滴定 Zn^{2+},那么 Al^{3+}的存在肯定有干扰。但如果加入 NH_4F(称掩蔽剂),则 Al^{3+}生成配离子。调节 pH 为 5~6,就可以用 EDTA 滴定 Zn^{2+}。

由上例可以看出,掩蔽剂必需具备下列条件:

① 干扰离子与掩蔽剂形成的配合物远比与 EDTA 形成的配合物稳定,而且形成的配合物无色或浅色,不影响终点的判断。

② 掩蔽剂不与待测离于形成配合物,或其稳定性远小于待测离子与 EDTA 配合物的稳定性。

③ 掩蔽剂的应用有一定的 pH 值范围,而且要符合测定要求的 pH 值范围。

在 EDTA 配位滴定中,常用的配位掩蔽剂有:

KCN:在 $pH > 8.0$ 时可掩蔽 Co、Ni、Cu、Zn、Hg、Cd、Ag 等金属离子。

NH_4F：在 pH = 4 ~ 6 时可掩蔽 Al、Ti、Sn、Zr 等高价金属离子；在 pH = 10 时左右可掩蔽 Mg、Ca、Sr、Ba 等金属离子。

三乙醇胺：在 pH > 10.0 时可掩蔽 Al、Fe、Ti 等金属离子。

酒石酸：在弱酸和碱性溶液中，可掩蔽 Fe、Al、Cu、Sn、Sb 等金属离子。

(2) 沉淀掩蔽法

例如 Ca^{2+}、Mg^{2+} 共存时，可用 NaOH 掩蔽 Mg^{2+}（生成氢氧化镁沉淀），以 EDTA 直接滴定 Ca^{2+}。

(3) 氧化还原掩蔽法

此法是利用氧化还原反应，变更干扰离子价态以消除其干扰。例如用 EDTA 滴定 Bi^{3+}、Zr^{4+} 等离子时，溶液如果存在 Fe^{3+}，则有干扰。此时可加入抗坏血酸或羟胺等，将 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+}。由于 Fe^{2+}—EDTA 配合物的稳定常数比 Fe^{3+}—EDTA 的小得多，因而消除了 Fe^{3+} 的干扰。

常用的还原剂有抗坏血酸、羟胺、联胺、硫脲等。

(4) 解蔽法

将一些离子掩蔽，对某种离子滴定以后，使用一种试剂，以破坏这些离子（或一种离子）与掩蔽剂所生成的配合物，使该种离子从配合物中释放出来，这种作用称为解蔽。所用试剂称为解蔽剂。

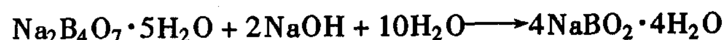
例如铜合金中 Cu^{2+}、Zn^{2+}、Pb^{2+} 共存，测定其中 Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 两种离子时，用氨水中和试液，加 KCN 以掩蔽 Cu^{2+} 和 Zn^{2+}，而 Pb^{2+} 不被掩蔽，可在 pH = 10 时，用铬黑 T 作指示剂，用 EDTA 确定 Pb^{2+}。滴定后的溶液加入甲醛或三氯甲醛作解蔽剂，以破坏 $[Zn(CN)_4]^{2-}$ 配离子，释放出 Zn^{2+}，再用 EDTA 继续滴定。$[Cu(CN)_4)]^{2-}$ 比较稳定，不易被醛类解蔽。

总之，在滴定分析中，为了消除干扰作用，确实采用了许多灵活巧妙的办法，但如何提高滴定反应的选择性问题，仍然是目前分析化学家们研究的主要课题之一。

5.5 配位反应在包装、印刷业中的应用

5.5.1 包装业

自从 1936 年斯坦 - 霍尔发明瓦楞纸板粘合剂生产方法以来，硼化物一直是它的基本组分，其原因是因为硼原子外电子层的空轨道能接受胶化淀粉分子中羟基的孤对电子，形成了配合物，这种配合物起两个作用，一是改善胶粘剂的粘度；二是增加胶粘剂的粘结力及干燥速度。常用的硼化物是硼砂，硼砂在 pH 值为 10 ~ 12 条件下，发生下列反应：



$$Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O + 2NaOH + 10H_2O \longrightarrow 4NaBO_2 \cdot 4H_2O$$

偏硼酸钠 $NaBO_2 \cdot 4H_2O$ 由 x - 射线结晶学准确描述的化学分子式应为 $NaB(OH)_4 \cdot 2H_2O$。图 5 - 6 描述了偏硼酸钠与简化了的淀粉分子间的可能反应。这个反应是通过对聚羟基物的硼酸酯化物进行研究而推导出来的。经偏硼酸钠交联后的糊化淀粉配合物的

胶粘性较未与偏硼酸钠交联的淀粉要高得多。

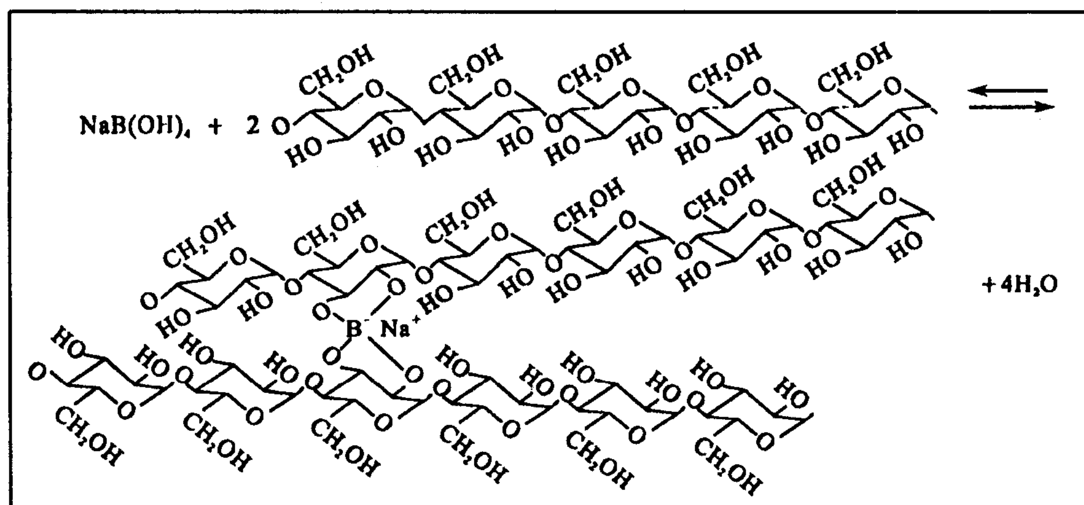


图 5-6 偏硼酸钠与淀粉反应

5.5.2 印刷业

凸印电镀复制版的制作、平印多层金属版的制作以及凹印版滚筒的制作均离不开电镀。电镀液分为普通的盐溶液和配合物溶液两类。用普通盐溶液作电镀液时，由于镀液中金属离子浓度较大，使镀层厚薄不匀，粗糙，而且镀层与被镀金属结合不牢容易脱落。要得到良好的镀层，镀液中只能有微量金属离子，但这种离子又要源源不断地供给，配合物溶液正具备这一优点。如含$[Cu(P_2O_7)_2]^{6-}$的配离子称焦磷酸铜离子，是一种较稳定的配合物，在溶液中存在着下列平衡：

$$[Cu(P_2O_7)_2]^{6-} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2P_2O_7^{4-}$$

由于溶液离解出来的 Cu^{2+} 很少，当一部分 Cu^{2+} 还原为 Cu 成为镀层时，使 Cu^{2+} 浓度降低，平衡就向右移动，以满足电镀的需要，得到光亮、厚薄均匀的镀层。

5.5.3 配位滴定在包装、印刷业中的应用

在包装、印刷材料中，常用到的金属有 Fe、Al、Cu、Zn、Sn 等，氧化物有 SiO_2、CrO_3、ZnO、CaO、MgO、Fe_2O_3 等，酸有 H_2SO_4、HCl、HNO_3、H_3PO_4 等，碱有 NaOH、KOH、Na_2CO_3 等。在生产和科学试验中，往往需要知道它们的含量，而配位滴定能提供测定其含量的方法。

1. SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 的测定

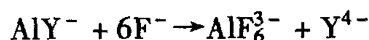
SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 不能用 EDTA 直接滴定，但可以采取间接滴定，即加入过量的能与 EDTA 形成稳定配合物的金属离子作沉淀剂以沉淀待测离子，过量的沉淀剂用 EDTA 滴定。或将沉锭分离，溶解后，再用 EDTA 滴定其中的金属离子。例如测定 PO_4^{3-}，可加一定(已知)量过量的 $Bi(NO_3)_3$，使之生成 $BiPO_4$ 沉淀，再用 EDTA 标准溶液滴定剩余量的 Bi^{3+}。

2. Al^{3+}和Cr^{3+}的测定

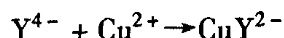
由于Al^{3+}和Cr^{3+}易形成多羟配合物,与 EDTA 反应较慢,因此一般采用返滴定。即先加入过量的 EDTA 标准溶液,使待测离子完全形成配合物后,再用其他金属离子的标准溶液返滴定过量的 EDTA。例如测定Al^{3+}时,先加已知过量的 EDTA 煮沸后,用Cu^{2+}或Zn^{2+}标准溶液滴定过量的 EDTA。又如测定Ba^{2+}时没有变色敏锐的指示剂,可加入过量的 EDTA 溶液,与Ba^{2+}形成配合物后,用铬黑 T 作指示剂,再用Mg^{2+}标准溶液返滴过量的 EDTA。

3. 测定Cu^{2+}和Zn^{2+}等离子共存时的Al^{3+}的含量

由于Al^{3+}与F^-形成很稳定的配合物,在Cu^{2+}和Zn^{2+}存在下可以用置换滴定法测Al^{3+},即用一种配位剂置换待测金属离子与 EDTA 配合物中的 EDTA,然后用其他金属离子标准溶液滴定释放出来的 EDTA。例如在上述离子的溶液中,可先加入过量的 EDTA,并加热使其与 EDTA 形成配合物,然后在 pH = 5 ~ 6 时,以 PAN 作指示剂,用铜盐标准溶液返滴定过量的 EDTA 至终点。再加入 NH4F,由于 F 能与Al^{3+}生成更稳定的配合物,置换出的 EDTA 再用铜盐标准溶液滴定。其反应如下:



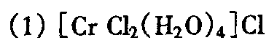
$$AlY^- + 6F^- \rightarrow AlF_6^{3-} + Y^{4-}$$



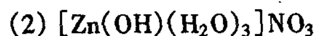
$$Y^{4-} + Cu^{2+} \rightarrow CuY^{2-}$$

习　　题

1. 指出下列配合物的中心离子、配位体、配位原子和中心离子的配位数,指出配离子和中心离子的电荷数,同时写出它们的名称

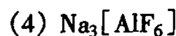


(1) $[Cr\,Cl_2(H_2O)_4]Cl$



(2) $[Zn(OH)(H_2O)_3]NO_3$

(3) $K_2[Co(SCN)_4]$



(4) $Na_3[AlF_6]$

(5) $[Pt\,Cl_2(NH_3)_2]$

(6) $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$

2. 简单配合物、螯合物有什么区别?

3. 已知酒石酸$H_2C_4O_6$的$K_{a1}^{\ominus} = 10^{-4.37}$,其浓度为$0.10mol\cdot L^{-1}$。试求在 pH = 3.0 和 pH = 5.0 时无质子酸根($C_4O_6^{2-}$)的浓度是多少?

4. 是否任何弱酸都有酸效应?

5. 在判断配位反应完成程度时,为什么要用条件稳定常数?

6. 当Fe^{3+}、Fe^{2+}的浓度均为$10^{-2}mol\cdot L^{-1}$,试分别求 EDTA 与Fe^{3+}和Fe^{2+}在等物质量反应达 99.9%时的最高酸度或最低 pH 值。

7. 已知$0.010mol\cdot L^{-1}$的 EDTA(Na_2H_2Y)溶液的 pH 值为 4.46,假定在 100mL 此溶液中加入 0.16g 固体$CuSO_4$,并设固体加入后体积不变,试问由于$CuSO_4$的加入(不考虑酸效应时)溶液的 pH 值改变了多少?

8. 指出下列配合物中,中心原子的配位数和配位原子以及配合物名称,并说明哪些是螯合物(en 为

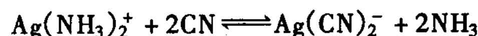
乙二胺，Y 为 EDTA）：

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	$K_2[PtCl_6]$	$[Cu(NH_3)_4](OH)_2$	$K_2[Cu(CN)_4]$
$Na_2[SiF_6]$	$[Zn(NH_3)_4]SO_4$	$K_4[Fe(CN)_6]$	$K_3[Fe(CN)_6]$
$[Ni(en)_2]Cl_2$	$Ni[(CO)_4]$	$[Co(en)_3]Cl_3$	$Na_2[CuY]$
$[CrCl(NH_3)_5]Cl_2$	$[CoCl_2(H_2O)_4]Cl$	$(NH_4)_3[SbCl_6]$	$Na_3[Co(NO_2)_6]$

9. 配合物的价键理论有哪些基本内容？

10. 已知$[AlF_6]^{3-}$的分级稳定常数的对数值为6.13，5.02，3.85，2.74，1.63，0.47，求其积累稳定常数为多少？

11. 将0.300 mol·L^{-1}的NH_3溶液和0.300 mol·L^{-1}的NaCN溶液及0.0300mol·L^{-1}的$AgNO_3$溶液按1:1:1混合。求下列反应的平衡常数及NH_3和CN^-离子的浓度比。



$$Ag(NH_3)_2^+ + 2CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^- + 2NH_3$$

12. 在含有$AgNO_3$的氨水溶液中，若有一半的Ag^+离子形成$[Ag(NH_3)_2]^+$配离子，求溶液中的$[NH_3]$=？

13. 在1L浓度为0.10mol·L^{-1}的$[Ag(NH_3)_2]^+$溶液中，加入0.10mol·L^{-1}固体的KI。设体积不变，试计算$[Ag(NH_3)_2]^+$配离子的浓度。

14. 在0.10 mol·L^{-1}$[Ag(NH_3)_2]^+$溶液中，含有0.10mol·L^{-1}氨。求溶液中的$[Ag^+]$（$K_{Ag(NH_3)_2^+}=1.7\times10^7$）。

15. 计算：

(1) pH＝4时EDTA的酸效应系数$\alpha_{Y(H)}$；

(2) 此时$[Y^{4-}]$在总EDTA浓度中所占百分数是多少？

16. pH＝5时，Zn和EDTA配合物的条件稳定常数是多少？假设Zn^{2+}和EDTA的浓度皆为10^{-2} mol·L^{-1}（不考虑水解等副反应）。pH＝5时，能否用EDTA标准溶液滴定Zn^{2+}？

17. 假设Mg^{2+}和EDTA的浓度皆为10^{-2} mol·L^{-1}，在pH＝6时，Mg^{2+}与EDTA配合物的条件稳定常数是多少（不考虑水解等副反应）？并说明在此pH值下能否用EDTA标准溶液滴定Mg^{2+}。如果不能滴定，求其允许的最小pH值。

18. 称取0.1005g纯$CaCO_3$，溶后用容量瓶配成100mL溶液。吸取25mL，在pH＞12时，用钙指示剂指示终点，用EDTA标准溶液滴定，用去24.90mL。试计算：

(1) EDTA溶液浓度；

(2) 每毫升EDTA相当多少克Zn、Fe_2O_3。

19. 用配位滴定法测定氯化锌($ZnCl_2$)的含量。称取0.2500g试样，溶于水后稀释至250mL。吸取25.00mL，在pH＝5～6时，用二甲酚橙作指示剂，用0.01024mol·L^{-1}EDTA标准溶液滴定，用去17.61 mL。计算试样中含$ZnCl_2$的百分率。

20. 称取1.032g氧化铝试样，溶解后转移到250mL容量瓶，稀释至刻度。吸取25.00mL，加入$T_{Al_2O_3/EDTA}=1.505$mg·mL^{-1}的EDTA标准溶液10.00mL，以二甲酚橙为指示剂，用$Zn(Ac)_2$标准溶液进行返滴定，至红紫色终点，消耗$Zn(Ac)_2$标准溶液12.20mL。已知1mL$Zn(Ac)_2$溶液相当于0.6812 mLEDTA溶液。求试样中Al_2O_3的百分含量。

21. 称取0.5000g煤试样，灼烧后使硫完全氧化成SO_4^{2-}。处理成溶液，除去重金属离子后，加入0.0500 $BaCl_2$溶液20.00mL，使之生成$BaSO_4$沉淀。用0.02500mol·L^{-1}EDTA溶液滴定过量的Ba^{2+}，用去20.00mL。计算煤中含硫百分率。

22. 称取0.5000g粘土试样，用碱熔后分离除去SiO_2，用容量瓶配成250mL溶液，吸取100mL，在

pH = 2 ~ 2.5 的热溶液中，用磺基水杨酸作指示剂，用 0.02000mol·L^{-1}EDTA 溶液滴定 Fe^{3+}，用去7.20 mL。滴定后的溶液在 pH = 3 时，加入过量的 EDTA 溶液，煮沸后再调至 pH = 4 ~ 6，用 PAN 作指剂，用硫酸铜标准溶液（每毫升含 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 0.00500g）滴定至溶液呈紫红色。再加入 NH_4F，煮沸后，又用硫酸铜溶液滴定，用去硫酸钢溶液 25.20mL。计算粘土中含 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 的百分率。

23. 分析含铜、锌、镁合金时，称取 0.5000g 试样，溶解后配成 100mL 溶液。吸取 25.00mL，调至 pH = 6，用 PAN 作指示剂，用 0.05000mol·L^{-1} EDTA 标准溶液滴定铜和锌，用去 37.30mL。另外又吸取 25.00mL 试液，调至 PH = 10，加 KCN，以掩蔽铜和锌。用同浓度 EDTA 溶液滴定镁，用去 4.10mL。然后再滴加甲醛以解蔽锌，又用同浓度 EDTA 溶液滴定，用去 13.40mL。计算试样中含铜、锌、镁的百分率。

第6章 沉淀反应

6.1 常见无机化合物的性质

6.1.1 卤化物

卤化物是卤素与电负性比卤素小的元素所形成的二元化合物。现着重讨论氯化物。

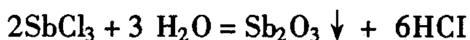
一般地讲，活泼金属氯化物，如 NaCI、KCl、$BaCl_2$ 等的熔点和沸点都很高；非金属的氯化物如 PCl_3、CCl_4、$SiCl_4$ 等的熔点和沸点都很低；周期表中间部位的金属元素氯化物的熔点和沸点介于前两者之间，大多数较低，这主要取决于它们的晶体结构。离子晶体的熔点和沸点高；分子晶体的熔沸点低。处于离子晶体和分子晶体中间不同程度的过渡状态晶体，如 $MgCl_2$、$AlCl_3$、$FeCl_3$ 等，一般都是层状结构的晶体，它们的熔沸点都低于离子晶体而高于分子晶体。同一金属元素氯化物的熔沸点，一般是低价态高于高价态。氟化物、溴化物、碘化物的熔沸点也基本类似氯化物。有关卤化物的熔沸点数据可查阅有关书刊。

氯化物中除 AgCl、CuCl、Hg_2Cl_2、TiCl、AuCl、SbOCl、BiOCl、$PbCl_2$ 微溶外，都易溶于水。溴化物和碘化物与此类似，氟化物则显著不同，例如 CaF2 难溶于水；而其他 CaX_2 易溶于水；AgF 易溶于水，其他 AgX 难溶于水。

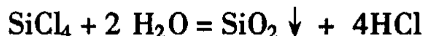
除碱金属元素的卤化物外，大部分卤化物在溶于水的同时，也发生不同程度的水解。金属元素卤化物水解除产生卤化氢之外，还有碱式盐、酰基卤化物或氧化物。非金属元素卤化物水解，除产生卤化氢之外还生成非金属氧化物或含氧酸，例如：

$$MgCl_2 + H_2O = Mg(OH)Cl + HCl$$

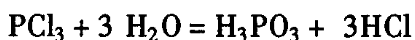
$$SbCl_3 + H_2O = SbOCl\downarrow + 2HCl$$



$$2SbCl_3 + 3H_2O = Sb_2O_3\downarrow + 6HCl$$



$$SiCl_4 + 2H_2O = SiO_2\downarrow + 4HCl$$



$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl$$

大多数非金属元素的氯化物能迅速完全地水解，它们在潮湿的空气中成雾的现象就是由于它们强烈水解的缘故。氯化物的成雾现象常用于制造烟幕，或检查某个系统的漏气情况。上述氯化物的水解，也适用于可溶性的硫酸盐、硝酸盐、碳酸盐、醋酸盐及溴化物等。

了解水解反应，有助于满足使用目的，例如在生产中，常用 NaOH 和 Na_2CO_3 的混合溶液作为化学除油溶液，其原理就是利用 Na_2CO_3 的水解反应。除油则主要是利用 NaOH 与油脂发生皂化作用生成可溶性肥皂而将油脂除去的原理。这似乎只需要 NaOH 除油即可，但由于随着皂化反应进行，OH^- 不断减小，若有 Na_2CO_3 存在时用 Na_2CO_3 水

解，会不断地补充 OH^- 的不足，从而保证皂化反应的进行，使除油效果良好。

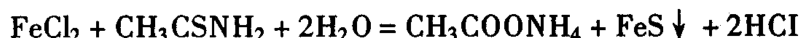
另外有些金属的卤化物（如 KI），在水溶液中还能与其单质（如 I_2）加合成多卤化物，从而增加了卤化物的溶解度，如：

$$KI + I_2 = KI_3\text{（三碘化钾）}$$

6.1.2 硫化物

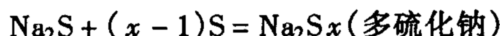
硫化氢为无色有腐蛋臭味的气体，吸入后会引起头痛、晕眩，吸入大量硫化氢会引起中毒，甚至死亡。空气中允许最大含量为 $0.01mg \cdot L^{-1}$。

硫化氢分子与水分子的结构相似，为 V 字形，是极性分子，不易形成氢键。常温常压下在水中的饱和溶解度约为 $0.1mol \cdot L^{-1}$。H_2S 可与许多金属的盐类生成金属硫化物。由于 H_2S 有毒，在制备金属硫化物时，常用硫化乙酰铵的水解来代替 H_2S，如：



$$FeCl_2 + CH_3CSNH_2 + 2H_2O = CH_3COONH_4 + FeS\downarrow + 2HCl$$

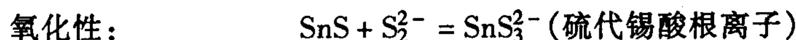
金属硫化物中，仅碱金属（包括）和碱土金属的硫化物易溶解于水，其他硫化物皆难溶于水。碱金属（包括）和碱土金属的硫化物水溶液与单质硫能加合成多硫化物，例如：



$$Na_2S + (x-1)S = Na_2S_x\text{（多硫化钠）}$$

式中 $x = 2 \sim 6$，S_x^{2-} 的碱性比 S^{2-} 强，故多硫化物的水解程度较硫化物大。

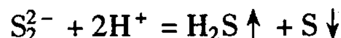
多硫化物与过氧化物相似，都具有氧化性和还原性，例如：



氧化性：　$SnS + S_2^{2-} = SnS_3^{2-}$（硫代锡酸根离子）

还原性：　$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$

多硫化物在酸性溶液中很不稳定，易歧化分解为硫化氢和单质硫：



$$S_2^{2-} + 2H^+ = H_2S\uparrow + S\downarrow$$

常见硫化物按其溶解性质可分为以下几类：

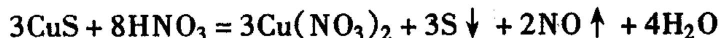
(1) 易溶于水的硫化物：碱金属和碱土金属（包括）的硫化物。

(2) 难溶于水而溶解于酸的硫化物：ZnS（白）、MnS（肉）、FeS（黑）、CoS（黑）、NiS（黑）等。

(3) 不溶于水也不溶于酸的硫化物：CdS（黄）、Ag_2S（黑）、HgS（黑）、PbS（黑）、CuS（黑）、Bi_2S_3（黑）等。

(4) 不溶于水和酸但溶于 $(NH_4)_2S$ 的硫化物：SnS（褐）、SnS_2（黄）、As_2S_3 和 As_2S_5（黄）、HgS 等。

不溶于酸的硫化物，只能利用硝酸来氧化 S^{2-}，使 S^{2-} 变成单质硫，从而使硫化物溶解，如：



$$3CuS + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 3S\downarrow + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

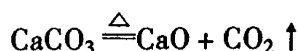
6.1.3 含氧酸盐

1. 含氧酸盐的热稳定性

含氧酸盐种类很多，包括碳酸盐、硅酸盐、硝酸盐、磷酸盐、硫酸盐、氯酸盐、高锰酸盐等等，其性质比较复杂。一般说来，除碳酸盐、硝酸盐之外，这些盐的热稳定性都很高，大

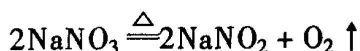
体上的规律是:活泼金属含氧酸盐热稳定性高于一般金属的盐;正盐高于酸式盐;盐的热稳定性一般高于相应的含氧酸。由于含氧酸盐的热分解反应常是吸热反应,故升高温度有利于热分解反应的进行。含氧酸盐的热分解反应既可以是氧化还原反应,也可以是非氧化还原反应。热分解反应一般都放出气体,所以热分解的温度不仅取决于物质的本质,还取决于产生气体的压力,故热分解温度一般是指产生气体的分压为 101325Pa 条件下的温度。

热分解的产物在非氧化还原分解反应中,一般是金属氧化物和相应含氧酸的氧化物,如碳酸钙的分解产物为氧化钙和二氧化碳。氧化还原分解反应的产物较为复杂,一般来说取决于金属的活泼性,活泼金属(如 Na)硝酸盐分解为低价含氧酸盐(亚硝酸盐)和氧气;不太活泼的金属(如 Pb 的硝酸盐)分解为金属氧化物和相应的气体,活泼性差(极化力大)的金属(如 Ag 的硝酸盐)分解为金属和相应的氧化物气体,见下列反应式:



$$CaCO_3 \overset{\triangle}{=\!=} CaO + CO_2\uparrow$$

$$Na_2CO_3 \overset{\triangle}{=\!=} Na_2O + CO_2\uparrow$$



$$2NaNO_3 \overset{\triangle}{=\!=} 2NaNO_2 + O_2\uparrow$$

$$2Pb(NO_3)_2 \overset{\triangle}{=\!=} 2PbO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

$$2Ag(NO_3) \overset{\triangle}{=\!=} 2Ag + 2NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

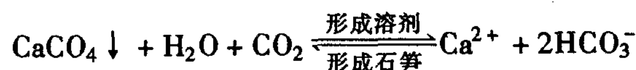
$$2KClO_4 \overset{\triangle}{=\!=} 2KCl + 3O_2\uparrow$$

$$2KMnO_4 \overset{\triangle}{=\!=} 2K_2MnO_4 + MnO_4 + O_2\uparrow$$

2. 含氧酸盐的溶解度

含氧酸的酸式盐如硝酸盐、氯酸盐、高氯酸盐(除 $KClO_4$ 外)、醋酸盐、硫酸盐(Ca、Sr、Ba、Ag、Pb 等除外)等都可溶于水,称为可溶性物质;碱金属离子和 NH_4^+ 之外的碳酸盐、磷酸盐、硅酸盐、硼酸盐及草酸盐等都难溶于水,称为难溶性物质。可溶性物质和难溶性物质之间并无显著的界限,一般在 100g 水中能溶解 1g 以上的物质,即为可溶性物质,反之则为难溶性物质。

含氧酸的酸式盐,一般在水中的溶解度都较大。例如 $Ca(HCO_3)_2$、$Ca(H_2PO_4)_2$ 等。地壳中的石灰岩溶洞之所以成为壮观游览胜地,就是通过以下反应形成的。



$$CaCO_4\downarrow + H_2O + CO_2 \underset{\text{形成石笋}}{\overset{\text{形成溶剂}}{\rightleftharpoons}} Ca^{2+} + 2HCO_3^-$$

农业上使用的磷肥,就是天然的难溶性的 $Ca_3(PO_4)_2$,经处理而成为可溶性的 $Ca(H_2PO_4)_2$。

6.1.4 物质在水中的溶解度

物质在水中的溶解度与它们的熔点高低的顺序基本是一致的。对同一溶剂来说,低熔点物质易溶,高熔点物质难溶。无机盐类在水中的溶解过程,实际上是盐类中的正负离子间的结合作用与这些离子和极性水分子结合作用的竞争。溶质中的正离子,其氧化态愈高,半径愈小,对负离子的作用能愈大,同时对极性水分子中氧端的作用也愈大。同样,

负离子对正离子的作用能愈大，对极性水分子中的氢端的作用也愈大。溶解度的大小在很大程度上取决于这两种作用的差值(即溶解热)和粒子的热运动。而影响这种作用能的因素，一般是溶质晶体中正离子的极化作用和负离子的极化率，以及晶体中正负离子排列的紧密程度和均匀性。

例如 CO_3^{2-}、PO_4^{3-}、SO_3^{2-} 等负离子都具有较大的极化率，对于极化作用小的碱金属离子(如 Na^+、K^+ 等)的盐类，正负离子间相互极化小，即作用能小，故易溶于水；对极化作用较大的金属离子(如 Cu^+、Ag^+、Pb^{2+} 等)的盐类，或具有较高电荷的金属离子(如 Ca^{2+}、Ba^{2+} 等)的盐类，由于相互极化的增强，即作用能大，故溶解度小。同样，如 Cl^-、Br^-、I^-(极化率大)与 Cu^+、Pb^{2+}、Ag^+(极化率较大)等的卤化物，由于相互极化，其卤化物也难溶于水，而其碱金属的卤化物易溶于水。

酸式盐的溶解度一般高于其正盐的溶解度，如 $Ca(HCO_3)_2 > CaCO_3$、$Ca(H_2PO4)_2 > Ca_3(PO_4)_2$ 等。这是由于负离子的电荷数降低了，即降低了负离子的极化率；同时由于负离子中增加了一个质子 H^+，使其盐的结晶架上的排列不可能最紧密和均匀。一般地讲，当正负离子的数目相同，形成最紧密的晶格排列，这种正负离子间的作用强，其盐的溶解度也小。

离子半径小、电荷高的正离子，对极性水分子的作用远比半径大、电荷低的正离子大得多，故溶解度也大。如 $BaSO_4$、$PbSO_4$ 的溶解度小于 $CaSO_4$ 的溶解度，就是因为 Ba^{2+} 和 Pb^{2+} 的半径大于 Ca^{2+} 的半径。同样由于 Na^+ 半径小于 K^+ 半径，故溶解度方面：$NaNO_3 > KNO_3$，$NaMnO_4 > KMnO_4$，$NaClO_3 > KClO_3$，等等。

温度对物质的溶解度有重大影响，从公式

$$\ln \frac{S_1}{S_2} = \frac{\Delta H^{\ominus}}{R} \times \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}$$

可以看出。式中 S_1 和 S_2 分别为物质在温度 T_1 和 T_2 条件下的溶解度；$\Delta H^{\ominus}$为溶解热。$\Delta H^{\ominus}$为正值时，温度升高溶解度增加；$\Delta H^{\ominus}$为负值时，温度增加溶解度降低。$\Delta H^{\ominus}$绝对值大，溶解度随温度的变化幅度大，反之则小。

6.2 强电解质溶液

强电解质一般是指离子型化合物(如 KCl)或是具有强极性键的化合物(如 HCl)。这些物质在水溶液中的电离度应该是 100%，但根据溶液的导电性试验，实际测得的电离度都小于 100%，这种实际测得的电离度称为表观电离度，例如，在 25℃水溶液中，0.10mol·L^{-1}的 KCl、NaOH、HCl、$Ba(OH)_2$ 的表观电离度(α)%分别为 86、91、92 和 31。

为什么会出现这种“反常现象”呢？因为离子是带有电荷的粒子，其运动受到周围其他离子的影响(同号电荷相斥、异号电荷相吸)。弱电解质的溶液中，由于离子的数量少，离子间的相互影响小。但是在强电解质溶液中，由于离子数量多，离子之间相互牵制作用大，使得离子不能完全自由行动，所以实际测得的电离度要小于真正的电离度，溶液中的离子浓度越大，离子之间的相互牵制作用愈强。

实践证明，对于许多化学反应，如果以有关电解质的离子浓度代入有关的化学反应的

平衡式中进行计算，所得结果与实验结果往往是有偏差的，电解质的浓度越大，这种偏差愈显著。原因主要是没有考虑到离子与离子之间、离子与溶剂分子之间的相互作用力。这种作用力影响了粒子（离子）的活动能力，使实际上参加化学反应的粒子的浓度要低于它原有的浓度。

化学中，将实际上能在化学反应中起作用的粒子浓度称为“活度”，也称为“有效浓度”。由于离子间的相耳牵制作用，活度在数值上总是小于原有的浓度。原有的浓度也称分析浓度。它们的关系为：

$$a = \gamma c \tag{6-1}$$

式中：c 代表强电解质的原有浓度（$mol \cdot L^{-1}$），a 称为活度（$mol \cdot L^{-1}$）；r 称为活度系数，一般它是小于 1 而大于 0 的数值。活度系数的大小反映了溶液中离子间的相互作用力的大小。

在稀溶液中，由于溶质的浓度小，离子间距离大，离子间的相互作用力小，这时的活度系数接近于 1，故以浓度代替活度进行计算一般是可以的，但严格地讲，化学反应平衡的计算中，以活度进行计算更为合理。

活度系数的大小不仅与溶液中各种离子的总浓度有关，也与离子的电荷数有关。如果把存在于溶液中各种离子的浓度和它们的电荷数一起加以考虑，需要引入“离子强度”的概念，离子强度用符号 I 表示：

$$I = \frac{1}{2}(c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + \cdots + c_n z_n^2)$$

式中：$c_1, c_2, \cdots$ 是溶液中各种离子的浓度；$z_1, z_2, \cdots, z_n$ 则是各种离子的电荷数。显然，溶液中的离子强度越大，活度系数就越小。

表 6-1 中列出了在不同离子强度时各种相同价数离子的平均活度系数。

表 6-1　不同离子强度时相同价数离子的平均活度系数 γ

	离子强度 I				
	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1
一价离子	0.96	0.95	0.93	0.85	0.80
二价离子	0.80	0.74	0.65	0.56	0.46
三价离子	0.72	0.62	0.52	0.28	0.20
四价离子	0.54	0.43	0.32	0.11	0.06

[例 6-1]　某溶液中含有浓度为 $0.01 mol \cdot L^{-1}$ 的 HCl 和浓度为 $0.005 mol \cdot L^{-1}$ 的 $BaCl_2$，求此溶液中 Ba^{2+} 的活度是多少？

解：　由题意可知溶液中

$$[H^+] = 0.01 mol \cdot L^{-1}, [Ba^{2+}] = 0.005 mol \cdot L^{-1}$$

$$[Cl^-] = 0.01 + 0.005 \times 2 = 0.020 mol \cdot L^{-1}$$

$$I = ([H^+] \times 1^2 + [Cl^-] \times 1^2 + [Ba^{2+}] \times 2^2)/2$$

$$= (0.01 + 0.020 + 0.005 \times 4)/2 = 0.025$$

由表 6-1 可知，Ba^{2+} 在 $I = 0.025$ 时，其 γ 在 0.65～0.56 之间。用内插法求出 γ，

得：

$$\gamma = 0.56\frac{0.65-0.56}{0.05-0.01}(0.05-0.025)=0.62$$

$$a = 0.62\times0.005 = 0.0031(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$$

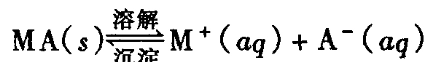
即在此溶液中钡离子的活度为 $0.0031\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$，也就是说只有 62%的 Ba^{2+} 是有效的。

6.3 沉淀反应平衡

物质的溶解度有大小之分，通常把溶解度小于 0.01(克/100 克水)的物质称为难溶物质；溶解度在 0.01(克/100 克水)～0.1(克/100 克水)之间的物质称为微溶物质；溶解度较大的称为易溶物质。本节主要介绍难溶和微溶电解质的有关特性。

6.3.1 溶度积与活度积

事实证明，在一定温度下，将难溶强电解质晶体 MA 放入水中时，就会在溶液中建立起一个溶解与沉淀之间的平衡关系。这是一个多相平衡，平衡时的溶液是一个饱和溶液，其平衡可表示为：



$$MA(s)\underset{沉淀}{\overset{溶解}{\rightleftharpoons}}M^+(aq)+A^-(aq)$$

当溶解速度和沉淀速度相等时，即溶解与沉淀达到平衡状态时，溶解与沉淀的平衡常数为：

$$K^{\ominus} = a_M\cdot a_A = K_{ap}^{\ominus} \quad (6-2)$$

式中：a_{M^+}和 a_{A^-}是与 M^+ 和 A^- 两种离子的活度，$K_{ap}^{\ominus}$是在一定温度下 MA 的活度积。而活度与浓度的关系是：

$$a_{M^+} = \gamma_+[M^+]$$

$$a_{A_-} = \gamma_-[A^-] \quad (6-3)$$

式中：$\gamma_\pm$是两种离子的平均活度系数，它与溶液中离子强度有关，将式(6－3)代入式(6－2)，得：

$$[M^+][A^-]\gamma_+\cdot\gamma_- = K_{ap}^{\ominus} \quad (6-4)$$

在纯水中的 MA 的溶解度很小，则

$$[M^+][A^-] = S_0 \quad (6-5)$$

式中：S_0 是 MA 的溶解度，因为 MA 溶解甚少，又无其他电解质存在，离子的活度系数可视为 1，所以

$$[M^+][A^-] = S_0^2 = K_{sp}^{\ominus} \quad (6-6)$$

$K_{sp}^{\ominus}$称为离子积常数，常称为溶度积。从式(6－5)和式(6－6)看，S_0 是在很稀的溶液中没有其他离子存在时 MA 的溶解度。由 S_0 所得的溶度积 $K_{sp}^{\ominus}$非常接近于活度积 $K_{ap}^{\ominus}$。一般，溶度积表中所列的 $K_{sp}^{\ominus}$是在很稀的溶液中没有其他离子存在时的数值，实际上溶解度是随着其他离子存在的情况不同而变化的。因此溶度积 $K_{sp}^{\ominus}$只在一定条件下才是一个常数。如果溶液中的离子浓度变化不太大，溶度积数值在数量级上一般不发生改变。所以

在稀溶液中，仍常用离子浓度乘积来研究沉淀的情况，如果溶液中的电解质浓度较大(例如以后将要讨论的盐效应对沉淀溶解度的影响)，就必须用式(6-4)来研究沉淀的情况。

在一定温度下，难溶电解质在纯水中都有其一定的溶度积，其数值大小由难溶电解质本身的性质所决定。外界条件变化，如酸度、配位剂等，都会影响沉淀时溶解度和溶度积。

6.3.2 饱和溶解度

物质的饱和溶解度，一般是指在一定容积的饱和溶液中含有该物质的质量(质量—体积比浓度)或物质的量(物质的量浓度)。

[例6-2] 25℃时，AgCl的饱和溶解度为$1.92\times10^{-3}g\cdot L^{-1}$，求AgCl的溶度积常数，已知$Mr(AgCl)=143.4g\cdot mol^{-1}$。

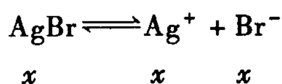
解： 由AgCl的分子量，求其饱和溶液的浓度为：

$$1.92\times10^{-3}/143.4=1.34\times10^{-5}(mol\cdot L^{-1})$$

则 $$K_{sp}^{\ominus}=[Ag^+]^2=[Cl^-]^2=(1.34\times10^{-5})^2=1.87\times10^{-10}$$

[例6-3] 25℃时，AgBr的溶度积常数为$K_{sp}^{\ominus}=5.0\times10^{-15}$，求AgBr的饱和溶解度为每升多少克？已知$Mr(AgBr)=187.8g\cdot mol^{-1}$。

解： 设饱和溶解度为x $mol\cdot L^{-1}$



$$AgBr \rightleftharpoons Ag^+ + Br^-$$

$$x \quad\quad x \quad\quad x$$

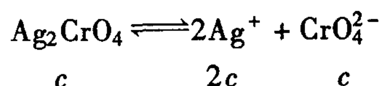
则 $$[Ag^+][Br^-]=x^2=5.0\times10^{-15} \quad\quad x=7.1\times10^{-7}(mol\cdot L^{-1})$$

所以AgBr的溶解度为$7.1\times10^{-7}(mol\cdot L^{-1})$，或为$7.1\times10^{-7}\times187.8=1.3\times10^{-4}(g\cdot L^{-1})$

[例6-4] 25℃时，Ag_2CrO_4的饱和溶解度为$2.16\times10^{-2}g\cdot L^{-1}$，求其溶度积常数，已知$Mr(Ag_2CrO_4)=331.8g\cdot mol^{-1}$。

解： Ag_2CrO_4的物质的量浓度为

$$c=2.16\times10^{-2}/331.8=6.51\times10^{-5}mol\cdot L^{-1}$$



$$Ag_2CrO_4 \rightleftharpoons 2Ag^+ + CrO_4^{2-}$$

$$c \quad\quad 2c \quad\quad c$$

所以 $$K_{sp}^{\ominus}=[6.51\times10^{-5}][2\times6.51\times10^{-5}]^2=1.1\times10^{-12}$$

从以上三例可以看出，AgCl的$K_{sp}^{\ominus}$比AgBr大，其溶解的物质的量浓度也大。然而AgCl的$K_{sp}^{\ominus}$比Ag_2CrO_4也大，但其溶解的物质的量浓度却小。这是因为沉淀物的结构类型不同所致。一般地说，凡是沉淀构型相同的物质，其溶度积小，溶解度亦小(如AsCl与AgBr同属AB型物质)。不同构型的物质(如AgCl与Ag_2CrO_4分别属AB与A_2B型物质)，其物质的溶解度不能直接以$K_{sp}^{\ominus}$进行比较，必须通过计算确定其大小。

6.3.3 影响沉淀溶解度的因素

沉淀反应为难溶化合物溶解的逆反应。一般情况下，判断沉淀反应能否进行。主要看溶液中沉淀离子浓度的乘积是否超过其溶度积常数，其判断方法为($mM^+ + A^{m-} \rightleftharpoons$

$M_mA\downarrow$)：

若$[M^+]^m[A^{m-}] > K_{sp}^{\ominus}$，沉淀生成（过饱和溶液）；

若$[M^+]^m[A^{m-}] = K_{sp}^{\ominus}$，沉淀与溶解平衡（饱和溶液）；

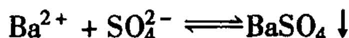
若$[M^+]^m[A^{m-}] < K_{sp}^{\ominus}$，沉淀溶解（未饱和溶液）；

以上三条通常称为溶度积规则。

影响沉淀溶解度的因素很多，如共同离子效应、盐效应等，下面分别讨论之。

1. 共同离子效应

若要沉淀完全，溶解损失应尽可能小。实际上没有不溶解的沉淀，对重量分析来说，要求沉淀溶解损失的量不超过一般称量的精确度（即 0.2mg），即可达到允许的误差。但一般沉淀很少达到这样要求。例如用 $BaCl_2$ 来沉淀 SO_4^{2-} 时，其反应式为：



$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons BaSO_4\downarrow$$

当加入的 Ba^{2+} 和 SO_4^{2-} 为等物质的量时，在 200mL 溶液中溶解的 $BaSO_4$ 质量为（$K_{sp,BaSO_4}^{\ominus} = 0.87\times10^{-10}$）

$$\sqrt{0.87\times10^{-10}}\times233\times\frac{200}{1000} = 0.0004\text{g} = 0.4\text{mg}$$

溶解所损失的量已超过重量分析的要求。

若在该沉淀反应体系中加入过量的 $BaCl_2$ 溶液，达到平衡的$[Ba^{2+}] = 0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$，则 200mL 中溶解 $BaSO_4$ 的的质量为：

$$\frac{0.87\times10^{-10}}{0.01}\times233\times\frac{200}{1000} = 4.0\times10^{-7}\text{g}$$

显然，这远小于允许损失的质量，可以认为沉淀完全。

因此要使沉淀反应完全，常加入过量沉淀剂，利用共同离子效应来降低沉淀的溶解度，以使沉淀完全。对不易挥发的沉淀剂应过量少些，一般为 20% ~ 25%；对易挥发的沉淀剂，则可以过量多些，甚至过量 100%。

必须指出，沉淀剂不能过量太多，因过量的沉淀剂还可能发生其他影响（如盐效应，配合效应等），反而使沉淀的溶解度增大。

2. 盐效应

在难溶电解质的饱和溶液中加入其他易溶解电解质，会使难溶电解质的溶解度比同温度时在纯水中的溶解度增大，这种现象称为盐效应。例如，在 KNO_3 强电解质存在的情况下，AgCl、$BaSO_4$ 的溶解度都比在纯水中大。

发生盐效应的原因是，因为强电解质的浓度增大时，势必造成溶液中离子强度的增大，而离子强度愈大，沉淀离子的活度系数减小。从式(6-4)可知，在一定温度下，$K_{ap}^{\ominus}$是一个常数，若 $r_+\cdot r_-$ 因离子强度增大而减少，则[M][A]必然要增大，因而溶解度增大。因此，在利用共同离子效应降低沉淀溶解度时，应考虑到盐效应的影响，即沉淀剂不能过量太多。

应该指出，如果沉淀本身的溶解度很小，一般来讲，盐效应的影响很小，可以不予考虑。

3. **酸效应**

溶液的酸度对沉淀溶解度的影响称为酸效应。酸效应的发生主要是由于溶液中 H^+ 浓度的大小对弱酸、多元酸或难溶酸离解平衡的影响，如 CaC_2O_4、$Ca_3(PO_4)_2$ 及硅酸等，以及许多与有机沉淀剂形成的沉淀的影响。

酸效应可用草酸钙为例来说明。在草酸钙的饱和溶液中

$$[Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = K_{sp,BaSO_4}^{\ominus} \tag{6-7}$$

草酸($H_2C_2O_4$)是二元酸，在水溶液存在着三种型体浓度，沉淀剂(如$(NH_4)_2C_2O_4$)的总浓度$[C_2O_4]_{总}$应为：

$$[C_2O_4]_{总} = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [H_2C_2O_4]$$

能与 Ca^{2+} 形成沉淀的是 $C_2O_4^{2-}$，而

$$\alpha_H = \frac{[C_2O_4]_{总}}{[C_2O_4^{2-}]} = 1 + \frac{[H^+]}{K_2^{\ominus}} + \frac{[H^+]^2}{K_2^{\ominus} K_1^{\ominus}} \tag{6-8}$$

式中，α_H 是草酸的酸效应系数，其意义和 EDTA 的酸效应系数完全一样。将式(6-8)代入式(6-7)得：

$$[Ca^{2+}][C_2O_4]_{总} = K_{sp,CaC_2O_4}^{\ominus} \cdot \alpha_H = K_{sp,CaC_2O_4}^{\ominus'} \tag{6-9}$$

式中，$K_{sp,CaC_{O4}}^{\ominus'}$是在一定酸度条件下草酸钙的溶度积，称为条件溶度积。利用条件溶度积可以计算不同酸度下草酸钙的溶解度 S。

$$S_{CaC_2O_4} = [Ca^{2+}] = [C_2O_4]_{总} = \sqrt{K_{sp}^{\ominus'}} = \sqrt{K_sp^{\ominus} \cdot \alpha_H} \tag{6-10}$$

［例 6-5］ 试计算 pH = 0.0 和 pH = 4.0 条件下 CaC_2O_4 的溶解度分别是多少？已知 $H_2C_2O_4$ 的 $pK_1^{\ominus} = 1.23$，$pK_2^{\ominus} = 4.19$，CaC_2O_4 的 = 8.75。

解： pH = 0.0 时 $C_2O_4^{2-}$ 离子酸效应系数

$$\alpha_H = 1 + \frac{1.0}{10^{-4.19}} + \frac{(1.0)^2}{10^{-4.19} \times 10^{-1.23}} = 10^{5.45}$$

$$S = \sqrt{10^{-8.75} \times 10^{5.45}} = 0.021(mol \cdot L^{-1})$$

同理，当 pH = 4.0 时可算出 $\alpha_H = 2.56$，则 CaC_2O_4 的溶解度 S 为：

$$S = \sqrt{10^{-8.75} \times 2.56} = 6.8 \times 10^{-5}(mol \cdot L^{-1})$$

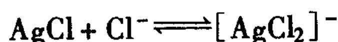
由此可见，CaC_2O_4 在 pH = 4.0 时溶解度很小，而在酸度高时的溶解度很大。

4. **配位效应**

当用 HCl 来沉淀 Ag^+ 离子时，其反应式为：

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl\downarrow \qquad (主反应)$$

加入稍微过量的沉淀剂 HCl 有利于 Ag^+ 的沉淀完全，但加入大量的 HCl 时会发生副反应：



$$AgCl + Cl^- \rightleftharpoons [AgCl_2]^-$$

由于生成了银氯配离子$[AgCl_2]^-$，使 AgCl 的溶解度增大。由于溶液中配位剂的存在使生成沉淀的离子形成配合物，则会使沉淀溶解度增大，甚至不产生沉淀，这种现象称为配位效应。

5. **温度的影响**

溶解一般是吸热过程,绝大多数的溶解度随温度的升高而增大。

6. **溶剂的影响**

大部分无机物沉淀是离子型晶体,在有机溶剂中的溶解度比纯水中要小。例如在CaSO4溶液中加入适当乙醇,则 $CaSO_4$ 的溶解度就大大降低。

7. **沉淀颗粒大小和结构的影响**

同一种沉淀,在相同质量时,其颗粒越小则总表面积越大,溶解度也越大。因为小晶体比大晶体有更多的边、角和表面,处在这些位置的离子受晶体内离子的吸引力小,又受到溶剂分子的作用,容易进入溶液中,故小颗粒溶解度比大颗粒的大。因此在沉淀形成后,常将沉淀和母液放置一段时间(陈化),使小晶体逐渐长大变为大晶体,有利于沉淀的过滤与洗涤。“陈化”还可以使沉淀结构发生转变,由初生成的结构转变为另一种更稳定的结构,从而溶解度大大减小,例如,初生成的 COS 是 α 型,$K_{sp}^{\ominus}=4\times10^{-21}$,放置后转变成 β 型,$K_{sp}^{\ominus}=2\times10^{-25}$。

以上讨论的是影响沉淀溶解度的因素,在实际工作中应根据具体情况具体分析。在进行沉淀时,对无配位反应的强酸盐沉淀(如 $BaSO_4$),主要考虑共同离子效应和盐效应;对弱酸盐或难溶酸盐,多数情况应主要考虑酸效应;在有配位剂存在,尤其是能与沉淀离子形成稳定的配合物时,则主要考虑配位效应。

6.3.4 分级沉淀原理

在含有多种离子的溶液中,当加入某种沉淀剂时,能与其中几种离于生成难溶化合物?几个沉淀反应是同时进行还是按一定的先后次序进行呢?例如在含有 $0.010mol\cdot L^{-1}$的 I^- 和 $0.010mol\cdot L^{-1}$的 Cl^- 溶液中滴加 $AgNO_3$ 溶液,哪种离子首先发生沉淀呢?要回答这个问题,首先要根据溶度积原理,计算在这个条件下哪种离子产生沉淀所需的 Ag^+ 离子浓度最低,最低的首先沉淀出来。

已知: AgCI 的 $K_{sp}^{\ominus}=1.56\times10^{-10}$,AgI 的 $K_{sp}^{\ominus}=1.5\times10^{-16}$

AgCl: $[Ag^-]=1.56\times10^{-10}/0.010=1.56\times10^{-8}(mol\cdot L^{-1})$

AgI: $[Ag^+]=1.5\times10^{-16}/0.010=1.5\times10^{-14}(mol\cdot L^{-1})$

显然只要加入少量的 $AgNO_3$ 溶液,首先达到溶度积常数的是 AgI,故 AgI 首先沉淀。当 AgI 沉淀生成后,溶液中$[I^-]$不断降低,所以要有更大的 Ag^+ 离子浓度才产生沉淀。当继续加入 $AgNO_3$ 溶液,使$[Ag^+]$上升超过 $1.56\times10^{-8}mol\cdot L^{-1}$时,AgCl 开始沉淀出来。这时溶液中的 I^- 离子浓度还有:

$$[I^-]=1.5\times10^{-16}/1.56\times10^{-8}=9.6\times10^{-9}(mol\cdot L^{-1})$$

可见,当 I^- 离子沉淀完全以后,才产生 AgCI 沉淀(当 AgCl 开始沉淀以后,还有没有 AgI 再沉淀出来?)

由此例可知,在一混合离子的溶液中加入一种可能产生多种沉淀物的沉淀剂后,判断哪种物质先沉淀的原则,就是看哪种物质首先达到它的溶度积常数。先达到就先沉淀,后达到就后沉淀,这就是分级沉淀原理,也是分离物质和进行分步滴定的基本原理。

在应用分级沉淀原理时,要注意超过溶度积常数才沉淀,这当然与溶度积大小有关。

例如在 Cl^- 和 Br^- 浓度相等的溶液中(比较一下它们的 $K_{sp}^{\ominus}$ 可知),加入 $AgNO_3$ 时 AgBr 首先沉淀。如果混合溶液中 $[Br^-] << [Cl^-]$,结果就很难讲了。假设 $[Cl^-] = 1mol \cdot L^{-1}$, $[Br^-] = 1.0 \times 10^{-4} mol \cdot L^{-1}$,则它们达到沉淀时所需要的 $[Ag^+]$ 为

AgCl: $[Ag^+] = 1.56 \times 10^{-10}/1.0 = 1.56 \times 10^{-10}(mol \cdot L^{-1})$

AgBr: $[Ag^+] = 4.0 \times 10^{-13}/1.0 \times 10^{-4} = 4.1 \times 10^{-9}(mol \cdot L^{-1})$

显然加入 $AgNO_3$ 溶液时,首先沉淀的是 AgCl,而不是 AgBr。

所以在判断反应次序时,不能只看溶度积常数的大小,还要看浓度的相对大小及沉淀类型。

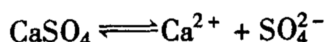
在化学中,常利用分级沉淀的原理控制适当的条件进行物质的分离,或者提纯及测定物质的含量等。

6.3.5 沉淀转化

在实际工作中常会碰到某些物质既不溶于水,也不溶于酸,因而需要将这种物质转化为一种能溶于酸的形式,这种过程称为沉淀的转化。例如锅炉中的锅垢含有 $CaSO_4$,可用 Na_2CO_3 溶液处理,使之转化为易溶于酸的 $CaCO_3$ 沉淀,这样就可以将锅垢清除掉,其反应方程式为:

$$CaSO_4 + CO_3^{2-} \rightleftharpoons CaCO_3 + SO_4^{2-}$$

从溶度积原理看,这种可能性是存在的,$CaSO_4$ 沉淀在水溶液中存在着下列平衡:



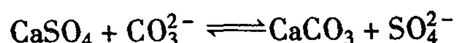
$$CaSO_4 \rightleftharpoons Ca^{2+} + SO_4^{2-}$$

$$[Ca^{2+}] = [SO_4^{2-}] = \sqrt{K_{sp}^{\ominus}} = 3.0 \times 10^{-3}(mol \cdot L^{-1})$$

在 $[Ca^{2+}] = 3.0 \times 10^{-3} mol \cdot L^{-1}$ 时,需要 $[CO_3^{2-}]$ 多大才能生成 $CaCO_3$ 沉淀呢?即:

$$[CO_3^{2-}] \geq \frac{K_{sp,CaCO_3}^{\ominus}}{[Ca^{2+}]} = \frac{2.8 \times 10^{-9}}{3.0 \times 10^{-3}} = 9.3 \times 10^{-7}(mol \cdot L^{-1})$$

这样的条件是很容易达到的。上式说明,当 Na_2CO_3 的浓度大于 $9.3 \times 10^{-7} mol \cdot L^{-1}$ 时,上述沉淀转化反应就能顺利进行下去,直至所有的 $CaSO_4$ 完全转化为 $CaCO_3$ 沉淀。此转化反应的平衡常数



$$CaSO_4 + CO_3^{2-} \rightleftharpoons CaCO_3 + SO_4^{2-}$$

$$K^{\ominus} = \frac{[SO_4^{2-}]}{CO_3^{2-}} \cdot \frac{[Ca^{2+}]}{[Ca^{2+}]} = \frac{K_{sp,CaSO_4}^{\ominus}}{K_{sp,CaCO_3}^{\ominus}} = 3.3 \times 10^3$$

由于这个转化反应常数很大,所以转化反应可以顺利进行。一般来说,由一种难溶的电解质转化为更难溶的电解质的过程是很易实现的;而反过来,由一种很难溶的电解质转化为不太难溶的电解质就比较困难。

6.4 沉淀的形成与沉淀的条件

为了获得纯净且易于分离和洗涤的沉淀,必须了解沉淀形成的过程和选择适当的沉

淀条件。

6.4.1 沉淀的形成

沉淀的形成一般要经过晶核形成和晶核长大两个过程。将沉淀剂加入试液中，当沉淀离子浓度的乘积超过该条件下的溶度积时，离子通过相互碰撞聚集成微小的晶核，晶核形成后，溶液中的构晶离子向晶核表面扩散，并沉积在晶核上，晶核就逐渐长大成沉淀微粒。这种由离子聚集成晶核，再进一步聚集成沉淀微粒的速度称为聚集速度。在聚集的同时，构晶离子又能按一定晶格排列，这种定向排列的速度称为定向速度。如果聚集速度大，而定向速度小，即离子很快地聚集生成沉淀微粒，却来不及进行晶格排列，则得到的是非晶形沉淀；反之，如果定向速度大，而聚集速度小，即离子较缓慢地聚集生成沉淀微粒，有足够时间进行晶格排列，则得到的是晶形沉淀。

聚集速度主要由沉淀时的条件所决定，其中最重要的是溶液中生成沉淀物质的过饱和度。聚集速度与溶液的相对过饱和度成正比，这可用如下经验公式表示：

$$v = K \cdot \frac{Q - S}{S} \tag{6-11}$$

式中：v 为形成沉淀的初始速度（聚集速度）；Q 为加入沉淀剂瞬间生成沉淀物质的浓度；S 为沉淀的溶解度；$Q - S$ 为沉淀物质的过饱和度；$\frac{Q - S}{S}$为相对过饱和度；K 为比例常数，它与沉淀的性质、温度、溶液中存在的其他物质等因素有关。

从式(6-11)可知，相对过饱和度越大，则聚集速度大，若要聚集速度小，必须使相对过饱和度小，这就要求沉淀的溶解度（S）大，加入沉淀剂瞬间生成沉淀物质的浓度（Q）不太大，这样就可能获得晶形沉淀；反之，若沉淀溶解度小，瞬间生成沉淀物质的浓度又很大，则形成无定形沉淀，甚至形成胶体。例如，在稀溶液中沉淀 $BaSO_4$ 通常都能获得细晶形沉淀；若在浓溶液（如 $0.8 \sim 3 mol \cdot L^{-1}$）中，则形成胶状沉淀。

定向速度主要取决于沉淀物质的本性。一般极性强的盐类，如 $BaSO_4$、CaC_2O_4 等，具有较大的定向速度，易形成晶形沉淀。而氢氧化物只有较小的定向速度，因此氢氧化物沉淀一般是非晶形的。特别是高价金属离子的氢氧化物，如 $Fe(OH)_3$、$Al(OH)_3$ 等，结合的 OH^- 愈多，定向排列愈困难，定向速度愈小。而这类沉淀的溶解度极小，聚集速度很大，加入沉淀剂瞬间形成大量晶核，使水合离子来不及脱水，晶核又进一步聚集起来，因而一般都形成质地疏松、体积庞大、含有大量水分的非晶形或胶状沉淀。二价金属离子（如 Mg^{2+}、Zn^{2+}、Cd^{2+} 等）的氢氧化物含 OH^- 较少，从很稀的热溶液中析出并经过放置后，可能形成晶形沉淀。金属离子的硫化物大多数是非晶形或胶状沉淀。

改变沉淀条件可以改变沉淀类型，沉淀究竟是哪一种类型，不仅取决于沉淀物质的本质，也取决于沉淀进行的条件。

6.4.2 沉淀条件的选择

为了得到纯净而易于分离和洗涤的晶形沉淀，要求有较小的聚集速度，这就应选择适当的沉淀条件。从式(6-11)可见，晶形沉淀的条件是：

(1) 应在适当稀的溶液中进行,以减少 Q 值,降低相对过饱和度;

(2) 在搅拌下慢慢地滴加稀的沉淀剂,以免局部相对过饱和度太大;

(3) 应在热溶液中进行沉淀,使 S 值略有增加,相对过饱和度降低,同时温度增高,可使吸附的杂质减少。

为防止在热溶液中因溶解度增大而造成的损失,沉淀完毕后需冷却,然后再过滤,洗涤。

(4) 陈化,就是让沉淀和母液放置一段时间。

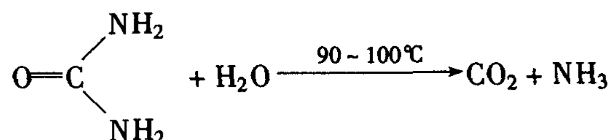
当溶液中大小晶体同时存在时,由于微小晶体比大晶体溶解度大,溶液对大晶体已经达到饱和,而对小晶体尚未达到饱和,因而小晶体逐渐溶解。溶解到一定程度后,溶液对小晶体为饱和时,对大晶体则过饱和,于是溶液中的构晶离子就在大晶体上沉积,其结果小晶体又要溶解,这样继续下去,直到小晶体消失,大晶体长大。

陈化的作用又能使沉淀变得更纯净。因为大晶体比表面较小,吸附杂质量少,同时,由于小晶体溶解,原来吸附、吸留或包藏的杂质将重新进入溶液中,因而提高了沉淀的纯度。

加热和搅拌可以增加沉淀的溶解度和离子的扩散速度,因此可以缩短陈化时间。

为改进沉淀结构,采用均相沉淀法。均相沉淀法是把沉淀剂不直接加入到溶液中去,而是通过化学反应缓慢地在溶液中产生沉淀剂,从而使沉淀在整个溶液均匀地、缓缓地析出。这样可获得颗粒较粗、结构紧密、纯净而易过滤的沉淀。

例如,沉淀溶液中的 Ca^{2+},在酸性溶液中加入 $(NH_4)_2C_2O_4$,此时溶液中主要是 HC_2 和 $H_2C_2O_4$ 型体存在,然后加入尿素,加热煮沸,尿素逐渐水解生成氨。



$$O{=}C(NH_2)_2 + H_2O \xrightarrow{90\sim100℃} CO_2 + NH_3$$

生成的 NH_3 中和溶液中的 H^+,使溶液中的酸度逐渐降低,$[C_2O_4^{2-}]$徐徐增加。在沉淀过程中,溶液的相对过饱和度始终比较小,所以可获得粗大颗粒的 CaC_2O_4 沉淀。

均相沉淀不限于利用中和反应,还可以利用酯类和其他有机化合物的水解、配合物的离解、氧化还原反应或缓慢地合成所需的沉淀剂等方式来进行。

6.5 沉淀分析法

6.5.1 沉淀滴定法

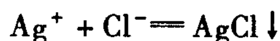
沉淀滴定法是以沉淀反应为基础的一种滴定分析法。虽然能形成沉淀的反应很多,但并不是所有的沉淀反应都能用于滴定分析。用于沉淀滴定法的沉淀反应必须符合下列条件:

(1) 生成的沉淀溶解度必须小;

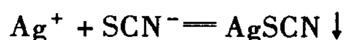
(2) 沉淀反应必须迅速,定量地进行;

(3) 能够用适当的指示剂或其它方法确定滴定终点。

目前用得较广的是生成难溶银盐的反应,例如:



$$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl\downarrow$$



$$Ag^+ + SCN^- \longrightarrow AgSCN\downarrow$$

这种利用生成难溶银盐反应的测定方法称为“银量法”,用银量法可以测定 Cl^-、Br^-、I^-、Ag^+、CN^-、SCN^- 等离子。银量法可分直接法和间接法,直接法是用 $AgNO_3$ 标准溶液直接滴定被沉淀的物质,间接法是先于待测定试液中加入一定过量的 $AgNO_3$ 标准溶液,再用 NH_4SCN 标准溶液来滴定剩余的 $AgNO_3$ 溶液。

以测定 Cl^- 为例,在含有 Cl^- 的中性溶液中加入 K_2CrO_4 指示剂,用 $AgNO_3$ 标准溶液滴定。由于 AgCl 的溶解度比 Ag_2CrO_4 小,因此在 $AgNO_3$ 溶液滴定时,AgCl 先沉淀出来,待 AgCl 定量沉淀后过量一滴 $AgNO_3$ 溶液,即与 K_2CrO_4 反应,形成砖红色 Ag_2CrO_4 沉淀,指示终点的到达。

水样、某些食品饮料、化学试剂等,都可用此法测定。

6.5.2 重量分析法

重量分析一般是用适当方法先将试样中的待测组分与其他组分分离,然后用称重的方法测定该组分的含量。待测组分与试样中其他组分分离的方法一般有下面两种:

1. 沉淀法

这种方法是使待测组分生成难溶化合物沉淀,然后测定沉淀的质量,根据沉淀的质量算出待测组分的含量,例如测定试液中的 Ba^{2+} 含量时,在试液中加入过量的 Na_2SO_4 溶液,使 Ba^{2+} 完全生成难溶的 $BaSO_4$ 沉淀,经过滤、洗涤、干燥后称 $BaSO_4$ 的质量,从而计算试液中 Ba^{2+} 的含量。

2. 气化法

这种方法适用于挥发性组分的测定。一般是用加热或蒸馏等方法使被测组分转化为挥发性物逸出,然后根据试样质量的减轻来计算试样中该组分的含量;或用吸收剂将逸出的该组分的气体全部吸收,根据吸收剂质量的增加来计算该组分的含量。例如,要测定氯化钡晶体($BaCl_2 \cdot 2H_2O$)中结晶水的含量,可将一定质量的氯化钡试样加热,使水分逸出,根据氯化钡质量的减轻算出试样中水分的含量。也可以用吸湿剂(如高氯酸镁)吸收逸出的水分,根据吸湿剂质量的增加来计算水分的含量。

重量分析的全部数据都是由分析天平称量得来的。在分析过量中一般不需要基准物质和容量器皿引入的数据,因而没有这方面的误差。对于高含量组分的测定,重量分析比较准确,一般测定的相对误差不大于 0.1%。但重量分析操作较麻烦,费时较多,不适于生产的控制分析,而且对低含量组分测定误差较大。

如何使沉淀完全和纯净,易于分离,是重量分析的首要问题,但沉淀后的各项操作完成的好坏同样影响分析结果的准确度。下面对过滤、洗涤,烘干和灼烧简要介绍:

(1) 沉淀的过滤和洗涤

沉淀常用滤纸或玻璃砂芯滤器过滤。对于需要灼烧的沉淀常用无灰滤纸过滤,滤纸

的紧密程度有不同。一般非晶形沉淀，如 $Fe(OH)_3$、$Al(OH)_3$ 等，应用疏松的快速滤纸过滤，以免过滤太慢，粗粒的晶形沉淀可用较紧密的中速滤纸；较细粒的沉淀，如 $BaSO_4$ 等，应选用最紧密的慢速滤纸，以防沉淀穿过滤纸。

重量分析的漏斗用长颈的，锥形顶角为 60°；滤纸应紧贴漏斗，这样在过滤时，才能使漏斗颈中充满滤液，利用液柱下坠曳引漏斗内滤液来加速过滤。盛接滤液器皿的内壁应与漏斗颈末端接触，以防滤液溅失。

为了使滤纸不致迅速被沉淀堵塞，应采用倾泻法过滤，即将沉淀上澄清液沿玻棒小心倾入漏斗，尽可能使沉淀留在杯内。

近年来逐渐用烘干法代替灼烧沉淀的方法，尤其是用有机沉淀剂时烘干法应用更多。需烘干的沉淀物一般用玻璃砂芯坩埚或玻璃砂芯漏斗过滤。过滤时，将其安置在抽滤瓶上，连接抽气装置，减压过滤。

用玻璃砂芯滤器进行过滤前应将其洗净，并在烘干沉淀的温度下反复烘过，放置干燥器中冷至室温（约需 30min），准确称量，直至恒重，即反复烘干，直到两次质量相差不大于 0.2mg。用玻璃砂芯滤器进行过滤和用滤纸过滤一样，要采用倾泻法。对滤液要检查是否有穿漏现象。倾泻完清液后立即进行洗涤。

洗涤沉淀是为了洗去沉淀表面吸附的杂质和混杂在沉淀中的母液。洗涤时要尽量减少沉淀的溶解损失和避免形成胶体，因此需选择合适的洗液。选择洗液的原则是：溶解度很小而又不易成胶体的沉淀，可用蒸馏水洗涤；溶解度较大的晶形沉淀，可用沉淀剂稀溶液洗涤，但沉淀剂必须在烘干或灼烧时易挥发或易分解除去。溶解度较小而又可能分散成胶体的沉淀，应用易挥发的电解质稀溶液洗涤，如用 NH_4NO_3 稀溶液洗涤 $Al(OH)_3$。

用热洗涤液洗涤，则过滤快，能防止形成胶体，但溶解度随温度升高而增大较快的沉淀不能用热洗液洗涤。

洗涤开始时一般仍采用倾泻法，即加适量洗液于有沉淀的烧杯内，充分搅和，放置澄清，将清液用倾泻法过滤。如此洗涤几次后，可将沉淀转移到滤纸上。沉淀全部转移后，再洗涤沉淀几次，直到最后流出的洗液不显示某种离子反应为止，如用 $BaCl_2$ 沉淀生成的 $BaSO_4$ 沉淀，应洗到滤液不含离子为止。

洗涤必须连续进行，用适当少的洗液分多次洗涤，即采取少量多次的原则以减少沉淀溶解的损失。每次加入洗液前使前次洗液尽量流尽，以提高洗涤效率。

(2) 沉淀的烘干或灼烧

烘干是除去沉淀中的水分和可挥发性的物质、使沉淀组成固定的称量形式。烘干的温度和时间随沉淀不同而异。沉淀烘干时所用的玻璃砂芯滤器都经烘干恒重，沉淀也应烘到恒重。

灼烧除了有去掉沉淀中水分和易挥发物质的作用外，有时还为了使沉淀在较高温度分解为组成固定的称量形式。灼烧温度一般在 800℃以上，因此不能用玻璃砂芯滤器，常用瓷坩埚盛沉淀。若需用氢氟酸处理沉淀，则应用铂坩埚。

灼烧的瓷坩埚和盖应预先在灼烧沉淀的高温下灼烧 15～20min，冷却，称量，再灼烧，冷却，称量，直至恒重。然后用滤纸包好沉淀，放入已灼烧至恒重的坩埚中，再加热烘干，焦化，灼烧至恒重。沉淀灼烧所需的温度和时间随沉淀不同而异。坩埚和沉淀经灼烧、称

量到达恒重后,即可由沉淀质量计算结果。

(3) 重量分析的计算

重量分析是根据称量形式的质量计算待测组分的含量的。

例如,测定某试样中的硫含量时,使之沉淀为 $BaSO_4$,烘干后称量 $BaSO_4$ 沉淀,其质量为 0.5562g,则试样中的硫含量可计算如下:

233.4g　　$BaSO_4$ 中含 S　　32.06g

0.5562g　　$BaSO_4$ 中含 S　　xg

$$x = 0.5562 \times \frac{32.06}{233.4} = 0.0764(\mathrm{g}) = BaSO_4\text{的质量} \times \frac{\text{S的摩尔质量}}{BaSO_4\text{的摩尔质量}}$$

从此例看出,待测组分的质量等于两个数值的乘积,其中一个是测得的称量形式的质量,另一个是待测组分的摩尔质量与称量形式的摩尔质量的比值。这一比值是一个常数,通常称为“化学因素”或“换算因数”。此例中

$$\text{S的质量} = BaSO_4\text{的质量} \times \text{化学因素}$$

在计算化学因素时,必须乘以适当系数,使分子分母中主要元素的原子数目相等。

在定量分析中,分析结果通常以待测组分的百分含量表示,即求出待测组分在试样中的百分数。一般计算式为:

$$\%\text{待测组分} = \frac{\text{待测组分质量}}{\text{试样质量}} \times 100 = \frac{\text{称量形式质量} \times \text{化学因素}}{\text{试样质量}} \times 100$$

[例 6-6]　分析某铬矿(不纯的 Cr_2O_3)中的 Cr_2O_3 含量时,把 Cr 转变为 $BaCrO_4$ 沉淀,设称取 0.5000g 试样,然后得 $BaCrO_4$,质量为 0.2530g。求此矿中 Cr_2O_3 的百分含量。

解:　由 $BaCrO_4$ 质量换算为 Cr_2O_3 质量的化学因数为 $\frac{Mr(Cr_2O_3)}{2 \times Mr(BaCrO_4)}$。

$$\%Cr_2O_3 = \frac{0.2530}{0.5000} \times \frac{Mr(Cr_2O_3)}{2 \times Mr(BaCrO_4)} \times 100 = \frac{0.2530}{0.5000} \times \frac{151.99}{2 \times 253.32} \times 100 = 15.18$$

6.6　沉淀反应在包装、印刷业中的应用

6.6.1　防锈剂对金属的保护原理

防锈剂属防锈包装辅助材料。金属与防锈剂作用生成难溶性盐,将金属与腐蚀介质(金属表面吸附大气中的水分形成一层液膜,加之大气中的氧、二氧化碳、二氧化硫等气体以及尘埃、盐分等溶解或渗透入上述液膜中,形成金属表面的腐蚀介质)隔开,从而达到保护金属的目的。碱金属的磷酸盐碱金属的硅酸盐对铁的防锈作用就是如此。

例如:当用磷酸钠和磷酸氢二钠作防锈剂时,在铁表面生成 $\gamma-Fe_2O_3$ 和磷酸铁 $FePO_4 \cdot 2H_2O$的混合膜。它们对钢、铸铁和铝有防锈作用。

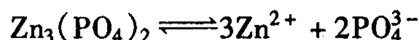
当硅酸钠作防锈剂时,由于硅酸钠在水溶液呈带负电荷的胶体粒子状态。在腐蚀过程中,开始的地方积聚起来的带正电荷的铁离子使带负电荷的胶体粒子集聚在这一区域,互相作用生成硅酸铁。也有人认为是在金属表面上带负电荷的硅溶液粒子沉积,形成无

定形的硅凝胶及氢氧化铁凝胶保护膜。

偏铝酸钠($NaAlO_2$)能形成坚固的不溶性膜,积附在金属表面防止锈蚀,也有人认为是带负电荷的氢氧化铝胶体颗粒集聚在带正电荷的铁表面起到了防锈作用。

6.6.2 溶度积原理在印刷业中的应用

在某些水斗溶液配方中加入硝酸锌等强电解质,其目的就是为了产生同离子效应,加速亲水盐层的生成。水斗药水的酸成分,例如磷酸可与锌版基生成磷酸锌,磷酸锌是难溶电解质,可建立以下电离平衡:



$$Zn_3(PO_4)_2 \rightleftharpoons 3Zn^{2+} + 2PO_4^{3-}$$

加入硝酸锌强电解质,可全部电离成锌离子和硝酸根离子,这实质上就是溶液加入了与$Zn_3(PO_4)_2$ 相同的阳离子 Zn^{2+},使得 Zn^{2+} 与 PO_4^{3-} 两离子浓度的乘积大于溶度积 $K^{\ominus}_{sp,Zn_3(PO_4)_2}$,$Zn_3(PO_4)_2$ 就会从溶液中沉淀出来,加快了版面上形成磷酸亲水盐层的速度。

6.6.3 胶粘剂固体含量的测定

水溶性胶粘剂、油墨都属包装及印刷材料。其固体含量是一项重要的技术指标,一般都采用普通的重量法来测定固体含量。其测定步骤如下:

① 将鼓风恒温烘箱的温度调节到 105±1℃;

② 将干净的空称量瓶置于烘箱内烘半小时,取出,放入干燥器中冷却至室温(30min),称重,并烘到恒重。记录空称量瓶的质量(g_1);

③ 将待测试样搅匀,取 2~3ml 于称量瓶内,并称其质量(g_2);

④ 将盛试样的称量瓶置于恒温烘箱内进行鼓风加热 1 小时,取出称量瓶,放于干燥器中冷却至室温(30min),称重,并烘到恒重。记录其质量(g_3)。

全部称量用分析天平,同时进行 3 个平行实验。固体含量 x(%)按下式计算:

$$\%x = \frac{g_3 - g_1}{g_2 - g_1} \times 100$$

实验结果取两个平行实验值的平均值,其相对误差不大于 0.5%。

习　题

1. 已知 $BaSO_4$ 的 $K^{\ominus}_{sp}$为 1.1×10^{-10},求 $BaSO_4$ 的饱和溶解度是多少? 以 $mol\cdot L^{-1}BaSO_4$ 和 $g\cdot L^{-1}$ $BaSO_4$ 表示。

2. 已知 AgBr 的 $K^{\ominus}_{sp}=5.0\times10^{-15}$,在 1mL 的 AgBr 的饱和溶液中加入 0.200gKBr,有多少克 AgBr 沉淀出来?

3. 已知 $Mg(OH)_2$ 的 $K^{\ominus}_{sp}=1.2\times10^{-11}$。假定 $Mg(OH)_2$ 在饱和溶液中完全电离,试计算:

(1) $Mg(OH)_2$ 在水中的溶解度($mol\cdot L^{-1}$);

(2) $Mg(OH)_2$ 在 $0.01mol\cdot L^{-1}NaOH$ 溶液中的溶解度($mol\cdot L^{-1}$);

(3) $Mg(OH)_2$ 在 $0.01mol \cdot L^{-1} MgCl_2$ 溶液中的溶解度($mol \cdot L^{-1}$)。

4. 在 $0.1mol \cdot L^{-1} FeCl_2$ 溶液中通入 H_2S 至饱和($[H_2S] = 0.10mol \cdot L^{-1}$),若不使 FeS 沉淀发生,则应控制溶液的最高 pH 值为多少?这一反应的平衡常数为多少?

5. 某溶液中含有 $0.10mol \cdot L^{-1}$ 的 $BaCl_2$ 和 $0.10mol \cdot L^{-1}$ 的 $SrCl_2$,当逐滴加入 Na_2SO_4 溶液时,何种离子先沉淀出来?当第二种离子开始沉淀时,第一种沉淀离子的浓度还有多少?

6. 在 pH = 2.0 的 CaF_2 饱和溶液中,求 CaF_2 的溶解度,已知 CaF_2 的 $K_{sp}^{\ominus} = 2.7 \times 10^{-11}$。

7. 用 Na_2CO_3 溶液处理 AgI 沉淀,使之转化为 Ag_2CO_3 沉淀。这一反应的平衡常数是多少?如果在 1L 的 Na_2CO_3 溶液中需溶解 0.010mol 的 AgI,Na_2CO_3 的最初浓度应为多少?这一转化能否实现?

8. 计算 CaC_2O_4 在下列溶液中的溶解度:

(1) pH = 5.0 的溶液;

(2) pH = 3.0 并含有 $0.010mol \cdot L^{-1}$ 的 $(NH_4)_2C_2O_4$ 溶液。

9. 在含有 $0.1000gBa^{2+}$ 的 100mL 溶液中,加入 $50mL0.010mol \cdot L^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液,溶液中还剩余多少克的 Ba^{2+}?如果沉淀用 100mL 纯水或 $100mL0.010mol \cdot L^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液洗涤,假设洗涤时达到了溶解平衡,各损失 $BaSO_4$ 多少克?

10. 计算下列换算因数:

(1) 从 MgP_2O_7 的质量计算 MgO 的质量;

(2) 从 MgP_2O_7 的质量计算 P_2O_5 的质量;

(3) 从 $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ 的质量计算 P 和 P_2O_5 的质量;

(4) 从 $Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3Cu(AsO_2)_2$ 的质量计算 As_2O_3 和 CuO 的质量。

11. 今有纯的 CaO 和 BaO 的混合物 2.212g,转化为混合硫酸盐后重 5.023g,计算原混合物中 CaO 和 BaO 的百分含量。

12. 有纯的 AgCl 和 AgBr 混合试样重 0.8132g,在 Cl_2 气流中加热,使 AgBr 转化为 AgCl,则原试样的质量减轻了 0.1450g,求原试样中氯的百分含量。

13. 根据分级沉淀原理,证明当 K_2CrO_4 在滴定溶液中的浓度分别是 $0.0010mol \cdot L^{-1}$ 和 $0.01mol \cdot L^{-1}$ 时,刚出现红色沉淀时溶液中 $[Cl^-]$ = ? 并说明 Cl^- 在什么条件下沉淀才完全?

14. 将某合金钢 0.4829g 中镍离子沉淀为丁二酮肟镍($NiC_8H_{14}O_4N_4$),烘干后得 0.2671g。计算镍的百分含量。

15. 为了使 $0.2032g(NH_4)_2SO_4$ 中的 SO_4^{2-} 沉淀完全,需每升含 $63gBaCl_2 \cdot 2H_2O$ 的溶液多少毫升?

16. 取磷肥 2.5000g,萃取其中有效 P_2O_5 制成 250mL 试液,吸取 10.00mL 试液,加入稀 HNO_3,加水稀释至 100mL,加喹钼柠酮试剂,将其中 H_3PO_4 沉淀为磷钼酸喹啉。沉淀分离后,洗涤剂至呈中性,然后加 25.00mL $0.2500mol \cdot L^{-1} \cdot NaOH$ 的溶液,使沉淀完全溶解。过量的 NaOH 以酚酞作指示剂用 $0.2500mol \cdot L^{-1}$ 的 HCl 溶液回滴,用去 3.25mL,计算磷肥中 P_2O_5 的百分含量。

提示:磷钼酸喹啉与 NaOH 反应为:

$$(C_9H_7N)_3H_3[PO_4 \cdot 12MoO_3] \cdot H_2O + 26NaOH = Na_2HPO_4 + 12Na_2MoO_4 + 3\ C_9H_7N + 15H_2O$$

17. 称取 0.4817g 硅酸盐试样,将它作适当处理后获得 0.2630g 不纯的 SiO_2(主要含有 Fe_2O_3、Al_2O_3)等杂质。将不纯的 SiO_2 用 H_2SO_4 – HF 处理,使 SiO_2 转化为 SiF_4 而除去。残渣经灼烧后,其质量为 0.0013g。计算试样中纯 SiO_2 含量。

18. 试求下列等体积混合溶液中的 Ag^+ 和 Cl^- 的浓度,并说明有否沉淀生成?

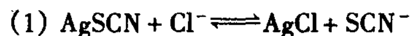
(1) $0.10mol \cdot L^{-1} AgNO_3$ 与 $0.0010mol \cdot L^{-1} NaCl$;

(2) $1.5 \times 10^{-5} mol \cdot L^{-1} AgNO_3$ 与 $1.0 \times 10^{-5} mol \cdot L^{-1} NaCl$;

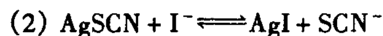
(3) $0.10mol \cdot L^{-1} AgNO_3$ 与 $0.50mol \cdot L^{-1} NaCI$;

(4) $3.5\times10^{-3}g\cdot L^{-1}AgNO_3$ 与 $5.85mg\cdot L^{-1}NaCl$。

19. 计算下列反应的平衡常数。你有什么结论?



(1) $AgSCN + Cl^- \rightleftharpoons AgCl + SCN^-$



(2) $AgSCN + I^- \rightleftharpoons AgI + SCN^-$

20. 如果某一定量的 $BaCO_3$ 中含有 0.010mol 的 $BaSO_4$ 杂质,请问需用 1L 多大浓度的 Na_2CO_3 溶液,才能转化此杂质?

21. 用 pH = 4.0 的 NaCl 溶液,将 0.1mol 的 Ag_2CrO_4 沉淀转化为 AgCl 沉淀,试问 NaCl 的原始浓度为多少 $mol\cdot L^{-1}$?

22. 在含有相等浓度的 Cl^- 和 I^- 的溶液中逐滴加入 $AgNO_3$ 溶液,哪一种离子先沉淀? 第二种离子开始沉淀时,Cl^- 和 I^- 的浓度为多少 $mol\cdot L^{-1}$?

23. 将 30.00mL 的 $AgNO_3$ 溶液作用于 0.1256g 的 NaCl,过量的银离子需用 3.20mL 的 NH_4SCN 溶液滴定至终点。已知滴定 20.00mL 的 $AgNO_3$ 溶液需要 19.85mL 的 NH_4SCN 溶液。计算:

(1) $AgNO_3$ 溶液浓度;

(2) $NH4_SCN$ 溶液浓度。

24. 将 $0.1068mol\cdot L^{-1}$的 $AgNO_3$ 溶液 30.00mL 加入含有氯化物试样 0.2173g 的溶液中。然后用 1.24mL $0.1158mol\cdot L^{-1}NH_2SCN$ 的溶液滴定过量的 $AgNO_3$。计算试样中氯的百分含量。

25. 称取含有 NaCl 和 NaBr 的试样 0.5776g,用重量法测定,得到二者的银盐沉淀为 0.4403g;另取同样质量的试样,用沉淀滴定法测定,消耗 $0.1047mol\cdot L^{-1}AgNO_3$ 溶液 25.25mL。求 NaCI 和 NaBr 的百分含量。

26. 某化学家欲测量一个水箱的容积,但手边没有可用以测量大体积的适当量具,他把 380gNaCl 放入桶中,用水充满水箱,混匀溶液后,取 100.0mL 所得溶液,以 $0.0747mol\cdot L^{-1}$的 $AgNO_3$ 溶液滴定,达终点时用去 32.24mL。求该水桶的容积。

27. 有一纯 KIO_x,称取 0.4876g,将它进行适当处理,使之还原成碘化物溶液,然后以 $0.1020mol\cdot L^{-1}$的 $AgNO_3$ 溶液滴定,到终点时用去 22.34mL。求 x 值。

第7章 氧化还原反应

7.1 氧化还原反应的基本概念

7.1.1 氧化数

氧化还原反应是一类参加反应的物质之间有电子转移(或偏移)的反应。不同元素的原子相互化合后,各元素在化合物中各自处于某种化合状态。为了表示各元素在化合物中所处的化合状态,引入了氧化数(又称氧化值)的概念。

氧化数是化合物中某元素一个原子的电荷数,这个电荷数可由假设把每个键中的电子指定给电负性更大的原子而求得。

根据以上氧化数的定义,可得决定氧化数的规定:

(1) 单质中元素原子的氧化数为零;

(2) 化合物分子中,所有原子氧化数的代数和为零;

(3) 单原子离子的氧化数为它带有的电荷数,复杂离子内所有原子氧化数的代数和等于其带有的电荷数。

(4) 化合物中氢原子的氧化数一般定为 +1,但活泼金属氢化物中的氢原子的氧化数定为 -1,如 NaH、CaH_2 等。

(5) 含氧的化合物中,氧原子的氧化数一般为 -2,但在过氧化物(K_2O_2)中为 -1,在超氧化合物(KO_2)中为$\frac{1}{2}$,在臭氧化物(KO_3)中为$\frac{1}{3}$,只有在氧氟化合物(OF_2)中为 +2。

从以上可以看出,氧化数是有一定人为性的、经验性的概念,是表示元素在化合物状态时的形式电荷数。

[例7-1] 求 Fe_3O_4 中 Fe 的氧化数

解: 已知 O 的氧化数为 -2。设 Fe 的氧化数为 x

则 $$3x+(-2)\times4=0 \qquad x=\frac{8}{3}\approx2.6$$

根据这些规定,可求出中的 C 的氧化数为 +3,而 CO_2 中 C 的氧化数为 +4,NH_4 中 N 的氧化数为 -3 等等。这种计算元素原子氧化数的方法,在化学式的书写和氧化还原反应方程式配平中很有用处。

7.1.2 氧化还原反应式的配平

在氧化还原反应中,氧化作用与还原作用是同时进行的,缺一不可。氧化还原反应的实质是还原剂的电子传递给了氧化剂,或者说是氧化剂从还原剂中得到电子,即是元素的化合价发生了改变。根据化学反应的“等物质的量反应规则”,反应中氧化剂获得的电子

数必须等于还原剂失去的电子数。配平氧化还原反应方程式的方法很多，最常用的有离子－电子法，氧化数法等。

1. 离子－电子法

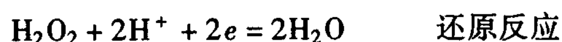
此法的配平步骤如下：

（1）根据实验事实或反应规律先将反应物和生成物写成一个没有配平的离子反应方程式。例如：

$$H_2O_2 + I^- \longrightarrow I_2 + H_2O$$

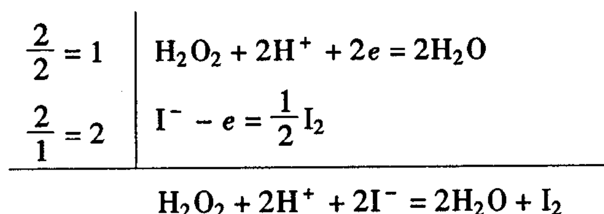
（2）再将上述反应分解为两个半反应方程式（一个是氧化反应，一个是还原反应），并分别加以配平，使每个半反应的原子数和电荷数相等，可配以适当的反应介质如 H_2O、H^+、OH^- 及一定数目的电子。

$$I^- - e = \frac{1}{2}I_2 \qquad \text{氧化反应}$$



$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2H_2O \qquad \text{还原反应}$$

（3）根据氧化剂得到的电子数和还原剂失去的电子数必须相等的原则，以适当系数（找出电子得失的最小公倍数除以半反应电子得失数得系数）分别乘半反应，然后将两个半反应相加就得到一个配平了的离子反应方程式：



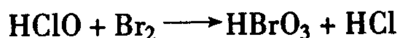
$$\begin{array}{r|l} \frac{2}{2}=1 & H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2H_2O \\ \frac{2}{1}=2 & I^- - e = \frac{1}{2}I_2 \\ \hline & H_2O_2 + 2H^+ + 2I^- = 2H_2O + I_2 \end{array}$$

2. 氧化数法

根据氧化还原反应中元素氧化数的改变情况，按照氧化数增加量与氧化数降低量必须相等的原则来确定氧化剂和还原剂分子式前面的系数，然后用观察法配平非氧化还原部分的原子数目。

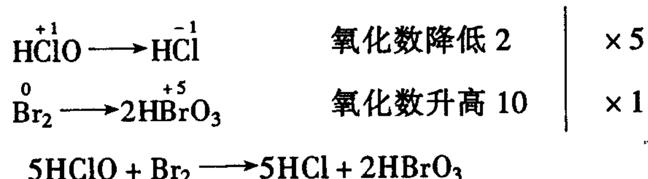
下面以 HClO 把 Br_2 氧化成 $HBrO_3$ 而本身被还原成 HCl 为例，说明配平的步骤。

（1）在化学反应方程式的左边写反应物的化学式，右边写生成物的化学式。



$$HClO + Br_2 \longrightarrow HBrO_3 + HCl$$

（2）计算一个分子氧化剂中原子氧化数的降低值及一个分子还原剂中原子氧化数的升高值。找出氧化剂及还原剂前面的系数。



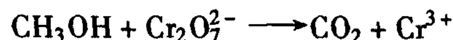
$$\begin{array}{lll|l} H\overset{+1}{Cl}O \longrightarrow H\overset{-1}{Cl} & & \text{氧化数降低 2} & \times 5 \\ \overset{0}{Br_2} \longrightarrow 2H\overset{+5}{Br}O_3 & & \text{氧化数升高 10} & \times 1 \end{array}$$

$$5HClO + Br_2 \longrightarrow 5HCl + 2HBrO_3$$

（3）在反应中加介质 H_2O 或 OH^- 或 H^+，并配平方程式。上式由于右边多 1 个 O 和 2 个 H 元素，所以左边加 H_2O，即

$$5HClO + Br_2 + H_2O = 5HCl + 2HBrO_3$$

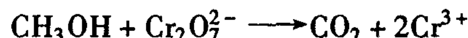
用氧化数法配平下面反应式



$$CH_3OH + Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow CO_2 + Cr^{3+}$$

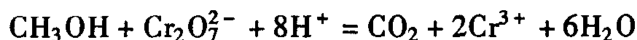
$$\overset{+6}{Cr_2}O_7^{2-} \longrightarrow 2\overset{+3}{Cr^{3+}} \quad \text{氧化数降低 6} \quad \times 1$$

$$\overset{-2}{C}H_3OH \longrightarrow \overset{+4}{C}O_2 \quad \text{氧化数升高 6} \quad \times 1$$



$$CH_3OH + Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow CO_2 + 2Cr^{3+}$$

上式右边少 6 个氧，可加 6 个 H_2O，此时多了 8 个 H 离子，故在左边加 8 个 H^+ 即配平得：



$$CH_3OH + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ = CO_2 + 2Cr^{3+} + 6H_2O$$

氧化数法的优点是简便、快速。既适用于水溶液，也适用非水体系中氧化还原反应。

7.2 电极电势

7.2.1 电极电势的产生

如果将金属放在它的盐溶液中，金属表面的原子则有把电子留在金属上而自身以离子状态进入溶液的倾向。金属越活泼，盐溶液越稀，这种倾向越大。同时，溶液中的金属离子也有从金属上获得电子而沉积于金属的倾向。金属越不活泼，溶液越浓，这种倾向越大。这两种倾向同时存在，最后当单位时间里从金属片上溶解下来的金属原子数与以溶液中沉积于金属上的原子数相等时，即达到了平衡状态。

$$M \underset{\text{沉积}}{\overset{\text{溶解}}{\rightleftharpoons}} M^{n+} + ne \qquad (7-1)$$

这种平衡的结果有两种可能性：第一，若溶解的倾向大于沉积的倾向，金属带负电荷，金属周围的溶液带正电荷（如图 7-1 锌）。第二，若沉积的倾向大于溶解的倾向，金属带正电荷，金属周围的溶液带负电荷（如图 7-1 铜）。不论是哪一种可能，其结果总是在金属与其周围的溶液之间产生一个电势（金属片与该金属离子溶液组成的这种装置称为电极），这个电势叫该金属电极的“绝对电极电势”（或电位），常以符号 ε 表示。

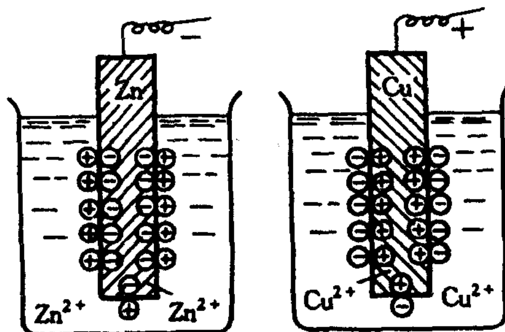


图 7-1 电极电势的产生示意图

式(7-1)中 M^{n+} 与 M 称氧化还原电对，常以分数形式“$\frac{M^{n+}}{M}$”表示。电对中的分子为处于高价态的 M^{n+} 离子，称为氧化态物质，又常以符号 OX 表示。电对的分母为处于低价态的 M，称还原态物质，常以符号 RX 表示。所以式(7-1)的一般式为：

$$RX \rightleftharpoons OX + ne \qquad (7-2)$$

式(7-2)称为电极反应，也常称之为氧化还原半反应。

7.2.2 相对电极电势与电池电动势

虽然单一电极上的电势无法测量,但两个电极之间的电势之差是可以测量的。这个差值称为相对电极电势,常以符号 φ 表示。作为电池电动势又常以符号 E 表示。1979 年国际纯粹化学和应用化学联合会对电极电势概念作了规定:所谓一个电极(半电池)的电极电势,是用一个电池的电动势来定义的,在此电池中,一边是标准氢电极,另一边为待测电极,这种电池的电动势称为相对电极电势。

图 7-2 是测量相对电极电势的装置图。当开关未合上之前,在锌电极上,由于 Zn 原子失去电子的倾向大于 Zn^{2+} 离子获得电子的倾向,所以锌片上带有负电荷,而其周围溶液带正电荷,在铜电极上则与此相反,铜片上带有正电荷,而其周围溶液带负电荷。当开关一旦合上,则由于锌电极的电势负于铜电极的电势,两电极之间就有了电势差,电子就自动地沿着外电路流向铜极。这个电势差可由外电路中的电位差计测量出来。测出的电势差称为铜电极与锌电极之间的相对电极电势(φ)。即

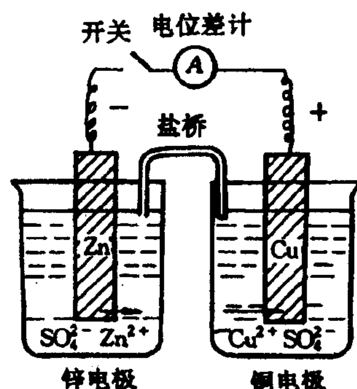
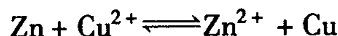


图 7-2 锌铜原电池示意图

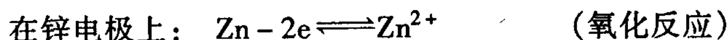
$$\varphi = \varepsilon(Cu^{2+}/Cu) - (Zn^{2+}/Zn) \qquad (7-3)$$

由图 7-2 可见,当外电路闭合时,锌电极上的锌原子继续失去电子,而 Cu^{2+} 离子继续从铜电极上获得电子。如此继续下去直至两电极的绝对电极电势相等为止。此时建立了两个电极间的平衡状态,其结果是发生了氧化还原反应平衡:

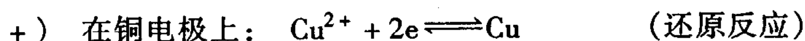


$$Zn + Cu^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + Cu$$

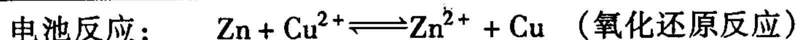
可见,这个氧化还原反应是在锌电极与铜电极建立电势平衡的过程中发生的。当两个电极的绝对电极电势达到平衡(即 $\varphi = 0$)时,这个氧化还原反应也达到了平衡状态,只是它是分别由两个电极来完成的而已。



在锌电极上: $Zn - 2e \rightleftharpoons Zn^{2+}$ (氧化反应)

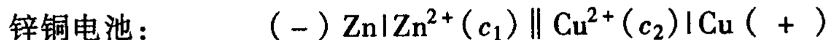


+) 在铜电极上: $Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$ (还原反应)



电池反应: $Zn + Cu^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + Cu$ (氧化还原反应)

这种借助于氧化还原反应自发产生电流的装置称为化学原电池。原电池由两个电极组成,电极上的电极反应称为半电池反应,两电极之间的相对电极电势 φ 又称为该电池的电动势 E。化学原电池的表示方法一般是:



锌铜电池: $(-)\ Zn|Zn^{2+}(c_1)\,\|\,Cu^{2+}(c_2)|Cu\ (+)$

氢铜电池: $(-)\ H_2|H^{+}(c_1)\,\|\,Cu^{2+}(c_2)|Cu\ (+)$

锌氢电池: $(-)\ Zn|Zn^{+}(c_1)\,\|\,H^{+}(c_2)|H_2\ (+)$

上述表示法中"|"代表金属片与溶液间的接触界面,表示这个界面有一个电势;"‖"代表两个半电池(即两种电极)溶液间的盐桥连接,盐桥内有强电解质(如 KCl)的胶冻溶液,它的作用是沟通电池的内通路。c 表示溶液的浓度,当溶液浓度 $1mol \cdot L^{-1}$ 时,可以不写。

7.2.3 标准电极电势

为了比较各种电对的相对电极电势大小,必须要选择一个合适的电极电对作为基准,这个基准是标准氢电极。将其他各电对都与之比较,并测出相应的相对电极电势,进而比较出各物质之间氧化还原能力的相对大小。

在测量某电极电对的标准电极电势时,两个电极都处于标准条件下。所谓标准条件是:氢电极的氢气分压为 101325Pa,H^+ 离子的活度为 $1mol \cdot L^{-1}$;另一极的氧化态和还原态活度皆为 $1mol \cdot L^{-1}$,即 $a_{OX} = a_{RX} = 1mol \cdot L^{-1}$。如果氧化态 O 或还原态 RX 为气体,则其压力也应为 101325Pa。在这种标准条件下,测量出来的相对电极电势,即电池的标准电动势,称为某电极电对 OX/RX 的相对标准电极电势。简称标准电极电势,以符号 $\varphi^{\ominus}$ 表示。

国际上统一规定,标准氢电极的电极电势为零。欲测量 Zn 电极电对 Zn^{2+}/Zn 的标准电极电势,只要把 Zn 片插在 $1mol \cdot L^{-1}$ 的 $ZnSO_4$ 溶液中组成标准锌电极,把它和标准氢电极用盐桥连结起来组成一个原电池,如图 7-3 所示。在 25℃时用电位差计测量该电池的电动势(E)发现,氢电极为正极,锌电极为负极,电池的电动势为 0.763V。锌电极的标准电极电势 $\varphi^{\ominus}$ 可由下式求得:

$$E = \varphi^{\ominus}_{正极} - \varphi^{\ominus}_{负极}$$

$$0.763 = \varphi^{\ominus}_{H^+/H_2} - \varphi^{\ominus}_{Zn^{2+}/Zn} = 0 - \varphi^{\ominus}_{Zn^{2+}/Zn}$$

$$\varphi^{\ominus}_{Zn^{2+}/Zn} = -0.763(V)$$

欲测量 Cu 电极的标准电极电势,只要把标准锌电极换成标准铜电极,组成铜氢原电池。测量结果发现铜电极为正极,氢电极为负极,电动势是 0.34V。则

$$\varphi^{\ominus}_{Cu^{2+}/Cu} = 0.34(V)$$

若按 $\varphi^{\ominus}$ 数值的大小排列起来,如表 7-1 所示。表中 $\varphi^{\ominus}$ 值愈大,表明该电对中的氧化态物质的氧化能力愈强;$\varphi^{\ominus}$ 值愈小,表明电对中的还原态物质的还原能力愈强。详细的标准电极电势见附录 7。

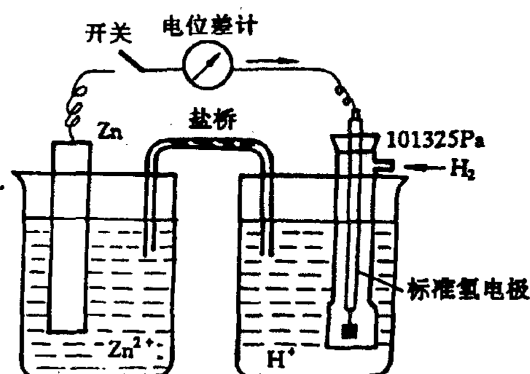


图 7-3 测定锌电极的标准电极电势图

表 7-1 常见氧化还原反应电对的 φ 值

还原态$\rightleftharpoons$氧化态 + ne	$\varphi^{\ominus}$(V)
$Li \rightleftharpoons Li + e$	-3.05
$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e$	-0.76
$Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e$	-0.44
$Sn \rightleftharpoons Sn^{2+} + 2e$	-0.14
$Pb \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2e$	-0.13
$H_2 \rightleftharpoons 2H^{+} + 2e$	0.00
$Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2e$	0.14
$Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e$	0.34
$2I^{-} \rightleftharpoons I_2 + 2e$	0.54
$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e$	0.77
$2Br \rightleftharpoons Br_2 + 2e$	1.07
$2Cr^{3+} + 7H_2O \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + 14H^{+} + 6e$	1.33
$2Cl \rightleftharpoons Cl_2 + 2e$	1.36
$Mn^{2+} + 4H_2O \rightleftharpoons MnO_4^{-} + 8H^{+} + 5e$	1.51
$2F^{-} \rightleftharpoons F_2 + 2e$	2.87

$\uparrow$ 还原态还原能力增强

$\downarrow$ 氧化态氧化能力增强

关于电极电势需说明几点：

(1) $\varphi^{\ominus}$值没有加和性。无论半电池反应式的系数乘以或除以任何实数，$\varphi^{\ominus}$不变。

$$Zn^{2+} + 2e = Zn \qquad \varphi^{\ominus} = -0.763V$$

$$2Zn^{2+} + 4e = 2Zn \qquad \varphi^{\ominus} = -0.763V$$

(2) $\varphi^{\ominus}$是水溶液体系的标准电极电势，对非水溶液体系不能用 $\varphi^{\ominus}$比较物质的氧化还原能力。

7.2.4 条件电极电势

氧化还原电对的电极电势由能斯特(Nernst)方程式求得：

$$\varphi_{OX/RX} = \varphi^{\ominus}_{OX/RX} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{a_{OX}}{a_{RX}} \qquad (7-4)$$

式中：$\varphi_{OX/RX}$是电对 OX/RX 的电极电势；$\varphi^{\ominus}_{OX/RX}$是电对的标准电极电势；$a_{OX}$及 a_{RX}分别是氧化态和还原态的活度，R 为气体常数；T 为绝对温度；F 为法拉第常数；n 为半反应中转移的电子数，将以上常数代入式(7-4)中，并取常用对数，在 25℃时得：

$$\varphi_{OX/RX} = \varphi^{\ominus}_{OX/RX} + \frac{0.059}{n}\lg\frac{a_{OX}}{a_{RX}} \qquad (7-5)$$

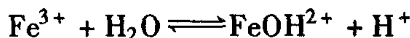
在应用能斯特方程式时应考虑下述两个因素，即离子强度及氧化态和还原态的存在形式。我们通常知道的是溶液的浓度而不是活度，为简化起见，忽略溶液中离子强度的影响，以浓度代替活度来进行计算。但在实际工作中，溶液的离子强度常常是较大的，这种影响往往不能忽略。此外，如果溶液中有副反应，电对的氧化态和还原态的存在形式随之改变，从而引起电极电势的变化。因此用 Nernst 方程式计算有关电对的电极电势时，如

果采用该电对的标准电极电势,不考虑这两个因素,则计算的结果与实际情况就会相差较大。

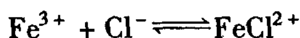
例如,计算 HCl 溶液中 Fe^{3+}/Fe^{2+} 体系中的电极电势时,由 Nernst 方程得到:

$$\varphi = \varphi^{\ominus} + 0.059\lg\frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} = \varphi^{\ominus} + 0.059\frac{\gamma_{Fe^{3+}}[Fe^{3+}]}{\gamma_{Fe^{2+}}[Fe^{2+}]} \tag{7-6}$$

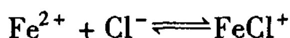
但是,实际上在 HCl 溶液中由于铁离子与溶剂水和 Cl^- 易发生下列副反应:



$$Fe^{3+} + H_2O \rightleftharpoons FeOH^{2+} + H^+$$



$$Fe^{3+} + Cl^- \rightleftharpoons FeCl^{2+}$$



$$Fe^{2+} + Cl^- \rightleftharpoons FeCl^+$$

… … …

因此,除 Fe^{3+}、Fe^{2+} 外,还存在 $FeOH^{2+}$、$FeCl^{2+}$、$FeCl^+$、$FeCl_2$……,若用 $c_{Fe^{3+}}$、$c_{Fe^{2+}}$ 表示溶液中 Fe^{3+} 及 Fe^{2+} 各型体的总浓度,则

$$c_{Fe^{3+}} = [Fe^{3+}] + [FeOH^{2+}] + FeCl_2^+ + \cdots$$

$$c_{Fe^{2+}} = [Fe^{2+}] + [FeOH^+] + FeCl_2 + \cdots$$

则 Fe^{3+}、Fe^{2+} 的副反应系数(与配位反应酸效应系数 $\alpha_{r(H)}$ 的关系相似)分别为:

$$\alpha_{Fe^{3+}} = \frac{c_{Fe^{3+}}}{[Fe^{3+}]} \qquad \alpha_{Fe^{2+}} = \frac{c_{Fe^{2+}}}{[Fe^{2+}]}$$

代入式(7-6)得

$$\varphi = \varphi^{\ominus} + 0.0591\lg\frac{\gamma_{Fe^{3+}}\cdot\alpha_{Fe^{2+}}\cdot c_{Fe^{3+}}}{\gamma_{Fe^{2+}}\cdot\alpha_{Fe^{3+}}\cdot c_{Fe^{2+}}} \tag{7-7}$$

式(7-7)是考虑了上述两个因素后的 Nernst 方程式。将式(7-7)改写为:

$$\varphi = \varphi^{\ominus} + 0.059\lg\frac{\gamma_{Fe^{3+}}\cdot\alpha_{Fe^{2+}}}{\gamma_{Fe^{2+}}\cdot\alpha_{Fe^{3+}}} + 0.059\lg\frac{c_{Fe^{3+}}}{c_{Fe^{2+}}} \tag{7-8}$$

当 $c_{Fe^{3+}} = c_{Fe^{2+}}$ $mol\cdot L^{-1}$ 或 $\frac{C_{Fe^{3+}}}{C_{Fe^{2+}}} = 1$ 时,上式变为:

$$\varphi = \varphi^{\ominus} + 0.59\lg\frac{\gamma_{Fe^{3+}}\cdot\alpha_{Fe^{2+}}}{\gamma_{Fe^{2+}}\cdot\alpha_{Fe^{3+}}}$$

上式中 γ 及 α 在条件一定时 φ 是一固定值,因而应为一常数,以 $\varphi^{\ominus'}$ 表示之

$$\varphi^{\ominus} + 0.059\lg\frac{\gamma_{Fe^{3+}}\cdot\alpha_{Fe^{2+}}}{\gamma_{Fe^{2+}}\cdot\alpha_{Fe^{3+}}} = \varphi^{\ominus'}$$

$\varphi^{\ominus'}$ 称为条件电极电势。它是在特定条件下,氧化型和还原型的总浓度均为 $1mol\cdot L^{-1}$ 或它们的浓度比率为 1 时的实际电极电势。它在条件不变时为一常数,此时式(7-8)可写为:

$$\varphi^{\ominus} = \varphi^{\ominus'} + 0.059\lg\frac{c_{Fe^{3+}}}{c_{Fe^{2+}}} \tag{7-10}$$

一般通式为:

$$\varphi^{\ominus'} = \varphi^{\ominus} + \frac{0.059}{n}\lg\frac{\gamma_{OX}\cdot\alpha_{RX}}{\gamma_{RX}\cdot\alpha_{OX}} \tag{7-11}$$

$$\varphi^{\ominus} = \varphi^{\ominus'} + \frac{0.059}{n}\lg\frac{c_{OX}}{c_{RX}} \tag{7-12}$$

标准电极电势与条件电极电势的关系,与在配位反应中的稳定常数 $K^{\ominus}$和 $K^{\ominus'}$条件稳定常数的关系相似。显然,引入条件电极电势后,处理实际问题就比较简单,也较为符合实际情况。

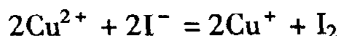
条件电极电势的大小,说明在外界因素影响下氧化还原电对的实际氧化还原能力。应用条件电极电势比用标准电极电势能更正确地判断氧化还原反应的方向、次序和反应完成的程度。在处理有关氧化还原反应的电极电势计算时,采用条件电极电势是较为合理的,但由于条件电极电势的数据目前还较少,在缺少数据的情况下,亦可采用标准电极电势,并通过能斯特方程式计算来考虑外界因素的影响。附录 7 列出了部分条件电极电势值。

下面讨论外界条件对电极电势的影响。

1. 副反应的影响

当加入一种可与电对的氧化态或还原态生成沉淀的沉淀剂时,电对的电极电势就会发生改变。氧化态生成沉淀时使电对的电极电势降低,而还原态生成沉淀时使电对的电极电势升高。

例如,碘化物还原 Cu^{2+} 的反应式为:



$$2Cu^{2+} + 2I^- = 2Cu^+ + I_2$$

$$\varphi^{\ominus}_{Cu^{2+}/Cu^+} = 0.16V \qquad \varphi^{\ominus}_{I_2/2I^-} = 0.54V$$

以标准电极电势看,应是 I_2 氧化 Cu^+,事实上是 Cu^{2+} 氧化 I^- 的反应进行得很完全,原因在于 I^-与 Cu^+生成了难溶解的 CuI 沉淀。

[例 7-2] 计算 KI 浓度为 $1mol \cdot L^{-1}$时 Cu^{2+}/Cu^+ 电对的条件电极电势(忽略离子强度的影响)。

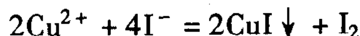
解: 已知 $\varphi^{\ominus}_{Cu^{2+}/Cu^+} = 0.16V \qquad K^{\ominus}_{sp,CuI} = 1.1 \times 10^{-12}$

$$\varphi_{Cu^{2+}/Cu^+} = \varphi^{\ominus}_{Cu^{2+}/Cu^+} + 0.059\lg\frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]} = \varphi^{\ominus}_{Cu^{2+}/Cu^+} + 0.059\lg\frac{[Cu^{2+}]\cdot[I]}{K^{\ominus}_{sp,CuI}}$$

若 Cu^{2+} 未发生副反应,则$[Cu^{2+}] = C_{Cu^{2+}}$,令$[Cu^{2+}] = [I^-] = 1mol \cdot L^{-1}$,故:

$$\varphi^{\ominus'}_{Cu^{2+}/Cu^+} = \varphi^{\ominus}_{Cu^{2+}/Cu^+} + 0.059\lg\frac{1}{K^{\ominus}_{sp,CuI}} = 0.16 - 0.059\lg1.1\times10^{-12} = 0.87V$$

此时 $\varphi^{\ominus'}_{Cu^{2+}/Cu^+} > \varphi^{\ominus}_{I_2/2I^-}$,因此 Cu^{2+} 能氧化 I^-。上述反应的实际反应式为:



$$2Cu^{2+} + 4I^- = 2CuI\downarrow + I_2$$

若溶液中存在着配位副反应,同样会改变电对的电极电势。

2. 酸度的影响

若有 H^+ 或 OH^- 参加氧化还原半反应,则酸度变化直接影响电对的电极电势。例如下列电极反应的 Nernst 方程为

$$2Cr^{3+} + 7H_2O \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e$$

$$\varphi = \varphi^{\ominus} + \frac{0.059}{6}\lg\frac{\gamma_{CrO_7^{2-}}\cdot\alpha^2_{Cr^{3+}}\cdot c_{Cr_2O_7^{2-}}\cdot c^{14}_{H^+}}{\gamma^2_{Cr^{3+}}\cdot\alpha_{CrO_7^{2-}}\cdot c^2_{Cr^{3+}}}$$

按照条件电极电势的定义，当 $c_{Cr^{3+}} = c_{Cr_2O_7^{2-}} = 1mol·L^{-1}$时的条件电极电势为：

$$\varphi^{\ominus\prime} = \varphi^{\ominus} + \frac{0.059}{6}\lg\frac{\gamma_{Cr_2O_7^{2-}} \cdot \alpha_{Cr^{3+}}^{2} \cdot c_{H^+}^{14}}{\gamma_{Cr^{3+}}^{2} \cdot \alpha_{Cr_2O_7^{2-}}} \tag{7-13}$$

由此可见，$\varphi^{\ominus\prime}$不仅与电极反应中电对物质的 γ 和 α 有关，还与直接参加电极反应的酸(或碱)度有关。且不同的酸度条件，电对物质的 γ 和 α 也不一样，所以式(7－13)计算 $\varphi^{\ominus\prime}$值是十分复杂的。

在实际工作中，一般很少考虑电对物质的活度系数 γ 和副反应系数 α。只有在离子强度大、副反应严重的情况下才予以考虑。但对于一些有酸或碱直接参与的电极反应，必须由能斯特方程计算它的影响。计算中一般以 $c_{H^+} = 1mol·L^{-1}$的 $\varphi^{\ominus\prime}$值为标准，近似计算其他酸度条件下 $\varphi^{\ominus\prime}$值。例如已知式(7－13)中 $c_{H^+} = 1mol·L^{-1}$时的 $\varphi^{\ominus\prime} = 1.00V$，则不同酸度下的 $\varphi^{\ominus\prime}$值可用下式近似计算：

$$\varphi^{\ominus\prime} = 1.00 + \frac{1}{6}0.059\lg c_{H^+}^{14}$$

当 pH = 1.0 时

$$\varphi^{\ominus\prime} = 1.00 + \frac{0.059}{6}\lg(10^{-1})^{14} = 0.86(V)$$

当 pH = 6.0 时

$$\varphi^{\ominus\prime} = 1.00 + \frac{0.059}{6}\lg(10^{-6})^{14} = 0.17\ (V)$$

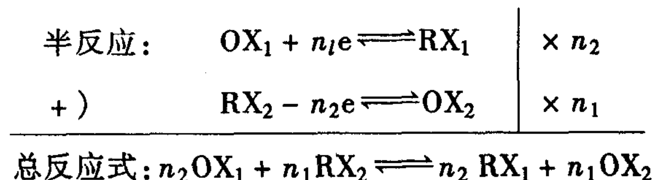
可见，随着 pH 值的增大，$Cr_2O_7^{2-}$ 离子的氧化能力降低。

在应用式(7－12)计算电极电势时，应尽可能地应用已有的 $\varphi^{\ominus\prime}$数据。如果查找不到 $\varphi^{\ominus\prime}$值，一般用标准电极电势 $\varphi^{\ominus}$值代替 $\varphi^{\ominus\prime}$值进行计算。

7.3 氧化还原反应的程度、方向、次序

7.3.1 氧化还原反应进行的程度

氧化还原反应进行的程度可用平衡常数的大小来衡量，氧化还原反应的平衡常数可根据 Nernst 方程式从有关电对的标准电极电势或条件电极电势求得。若引用的是条件电极电势，则求的是条件平衡常数 $K^{\ominus\prime}$。一般的氧化还原反应可以表示如下：



半反应： $OX_1 + n_1e \rightleftharpoons RX_1$ | $\times n_2$

+) $RX_2 - n_2e \rightleftharpoons OX_2$ | $\times n_1$

总反应式：$n_2OX_1 + n_1RX_2 \rightleftharpoons n_2RX_1 + n_1OX_2$

氧化剂和还原剂两个电对的电极电势分别为：

$$\varphi_1 = \varphi_1^{\ominus\prime} + \frac{0.059}{n_1}\lg\frac{c_{OX_1}}{c_{RX_1}} \qquad \varphi_2 = \varphi_2^{\ominus\prime} + \frac{0.059}{n_2}\lg\frac{c_{OX_2}}{c_{RX_2}}$$

当氧化还原反应达到平衡时，$\varphi_1 = \varphi_2$，即

$$\varphi^{\ominus'} + \frac{0.059}{n_1}\lg\frac{c_{OX_1}}{c_{RX_1}} = \varphi_2^{\ominus'} + \frac{0.059}{n_2}\lg\frac{c_{OX_2}}{c_{RX_2}}$$

等式两边分别乘以 n_1、n_2 后整理得：

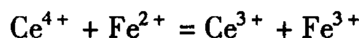
$$\frac{n_1 n_2(\varphi_1^{\ominus'} - \varphi_2^{\ominus'})}{0.059} = \lg\frac{c_{OX_2}^{n_1}\cdot c_{OX_1}^{n_2}}{c_{RX_2}^{n_1}c_{OX_1}^{n_1}} = \lg K^{\ominus'} \tag{7-14}$$

所以
$$\lg K^{\ominus'} = \frac{n_1 n_2}{0.059}(\varphi_1^{\ominus'} - \varphi_2^{\ominus'}) \tag{7-15}$$

由式(7-15)可见，条件平衡常数 $K^{\ominus'}$ 值的大小是由氧化剂和还原剂两个电对的条件电极电势之差值 $\Delta\varphi^{\ominus'}$ 和转移的电子数决定的。$\Delta\varphi^{\ominus'}$ 值越大，$K^{\ominus'}$ 值越大，反应进行得越完全。

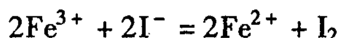
[例 7-3]

(1) 计算 $1\text{mol}\cdot L^{-1}H_2SO_4$ 溶液中下述反应的条件平衡常数 $K^{\ominus'}$。



$$Ce^{4+} + Fe^{2+} = Ce^{3+} + Fe^{3+}$$

(2) 计算 $1\text{mol}\cdot L^{-1}H_2SO_4$ 溶液中下述反应的 $K^{\ominus'}$



$$2Fe^{3+} + 2I^- = 2Fe^{2+} + I_2$$

解：

(1) 查表知 $\varphi^{\ominus'}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.68V$ $\varphi^{\ominus'}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = 1.44V$，

$$\lg K^{\ominus'} = \frac{(1.44 - 0.68)1\times 1}{0.059} = 12.9$$

$$K^{\ominus'} = 10^{12.9}$$

(2) 查表知 $\varphi^{\ominus'}_{I_2/2I^-} = 0.55V$

$$\lg K^{\ominus'} = \frac{(0.68 - 0.55)1\times 2}{0.059} = 4.4$$

$$K^{\ominus'} = 10^{4.4}$$

计算结果说明第一个反应条件平衡常数很大，反应进行得很完全；第二个反应 $K^{\ominus'}$ 不够大，反应不能定量进行完全。

那么 $\varphi^{\ominus'}$ 和 $\varphi_2^{\ominus'}$ 相差多大时反应才能定量完全呢？

对于 $n_1 = n_2 = 1$ 型反应，要使反应程度达 99.9% 以上，即在化学计量点时

$$\frac{c_{RX_1}}{c_{OX_1}} \geqslant 10^3 \qquad \frac{c_{OX_2}}{c_{RX_2}} \approx 10^3$$

代入式(7-14)得：

$$\lg K^{\ominus'} = \lg\frac{c_{OX_2}\cdot c_{RX_1}}{c_{RX_2}\cdot c_{OX_1}} \geqslant \lg 10^3\times 10^3 = \lg 10^6 = 6$$

所以
$$(\varphi_1^{\ominus'} - \varphi_2^{\ominus'}) = \frac{0.059}{n_1 n_2} = \lg K^{\ominus'} \geqslant \frac{0.059}{1}\times 6 \approx 0.35V$$

即两个电对的条件电极电势必须大于 0.4V 时，反应才能定量地进行完全。

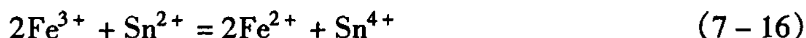
对于 $n_1 \neq n_2$，同理，可得到下述判别式：

$$(\varphi_1^{\ominus'} - \varphi_2^{\ominus'}) \geq 3(n_1 + n_2)\frac{0.059}{n_1 n_2}$$

在某些氧化还原反应中，虽然两个电对的条件电极电势相差足够大，但由于其他反应的发生，氧化还原反应不能定量地进行。另一方面还应考虑反应的速度问题。

7.3.2 氧化还原反应进行的方向

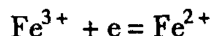
根据氧化还原反应中两个电对的电极电势，可以判别氧化还原反应的方向。如下列反应：



$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} = 2Fe^{2+} + Sn^{4+} \qquad (7-16)$$

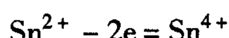
若在 $1mol \cdot L^{-1}$ 的 HCl 溶液中，$\varphi^{\ominus'}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.68V$，$\varphi^{\ominus'}_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = 0.14V$。即 $\varphi^{\ominus'}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} > \varphi^{\ominus'}_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}$。

电极电势较大的电对，其氧化态获得电子的倾向较大，是较强的氧化剂，在反应中获得电子而转变为还原态：



$$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$$

电极电势较小的电对，其还原态给出电子的倾向较大，是较强的还原剂，在反应中给出电子而变成氧化态：



$$Sn^{2+} - 2e = Sn^{4+}$$

因此式(7－16)的反应向右进行。由此可得出结论：氧化还原反应是由较强的氧化剂与较强的还原剂相互作用转化为较弱的还原剂和较弱的氧化剂的过程。

由于氧化剂和还原剂的浓度、溶液的酸度、生成沉淀和形成配合物等对氧化还原电对的电极电势有影响。故它们都有可能影响反应进行的方向。

7.3.3 氧化还原反应进行的次序

在实际中常常碰到这样的问题，在某种含有多种还原剂(或氧化剂)物质的溶液中加入某种氧化剂(或还原剂)时，氧化剂(或还原剂)首先与什么还原剂(或氧化剂)作用，就是说如何判断氧化还原反应的次序。例如在含有 Fe^{2+} 和 Sn^{2+} 离子的溶液中，滴入 $KMnO_4$ 溶液时，首先是发生什么反应呢？在没有告知反应的条件时，可由它们的标准电极电势值的大小来比较氧化或还原能力的大小，进而判断反应次序。

$\varphi^{\ominus}(MnO_4^- / Mn^{2+}) = 1.51V$ ⎫ 相差 0.74V ⎫
$\varphi^{\ominus}(Fe^{3+} / Fe^{2+}) = 0.77V$ ⎭ ⎬ 相差 1.36V
$\varphi^{\ominus}(Sn^{4+} / Sn^{2+}) = 0.15V$ ⎭

从标准电极电势看，Sn^{2+} 的还原能力比较强，$KMnO_4$ 首先氧化 Sn^{2+}，只有将 Sn^{2+} 完全氧化后才能氧化 Fe^{2+}。此例说明，溶液中含有多种还原剂时，若加入氧化剂，则首先与最强的还原剂作用。即在适合的条件下，所有可能发生的氧化还原反应中，电极电势相差最大的电对间首先进行反应。

必须指出，以上判断只有在有关的氧化还原反应速度足够快的情况下才正确。

7.4 氧化还原反应的速度及影响因素

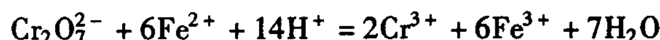
根据电对的电极电势数值的大小来判断氧化还原反应的方向和程度，这仅仅意味着对该氧化还原反应进行的可能性，丝毫未涉及到反应动力学的问题，即反应速度问题。氧化还原反应能否进行，不仅与电极电势差值有关，同时还与反应速度有关。例如水溶液中的溶解氧：

$$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O \qquad \varphi^{\ominus}_{O_2/H_2O} = 1.23V$$

其 $\varphi^{\ominus}$ 值较大，应该很容易氧化水溶液中较强的还原态物质，如氧化 $Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+}$ ($\varphi^{\ominus} = 0.15V$) 和 $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+}$ ($\varphi = 0.1V$)。但实践证明，这些还原态物质(Sn^{2+}、Ti^{3+} 等)的水溶液有一定的稳定性。只有放置时间较长且暴露于空气中，这些物质的水溶液才慢慢地变质。可见溶解氧与这些物质的反应速度缓慢。

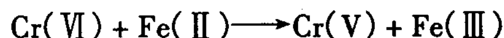
氧化还原反应是电子的转移。许多情况下，这种电子的转移会遇到阻力，这些阻力来自溶剂(如 H_2O)分子及其他存在物质的阻碍，如配位体、缓冲剂。同时由于电子本身带有负电荷，溶液中的各种离子间的静电引力也是障碍之一。一般说来，正离子接受电子比较容易，负离子特别是含氧酸根的负离子接受电子的阻力要大些(同性相斥)。而且，通过氧化还原反应后由于价态的变化，不仅原子或离子的电子层结构会发生改变，化学键性质和物质组分也会发生变化，例如 $Cr_2O_7^{2-}$ 被还原为 Cr^{3+} 时，从原来的带负电荷的含氧酸根转变为简单的带正电荷的水合离子，反应物和生成物的结构发生了变化，这可能是导致反应速度缓慢的一种重要因素。

另一方面，氧化还原反应式只代表反应的始态和终态，并没有反映出反应的中间过程，即反应的历程。而实际上，许多反应并非一步完成，而是经历一系列的步骤。例如：

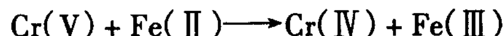


$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

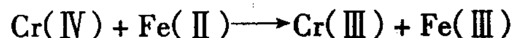
可见，要使 1 个 $Cr_2O_7^{2-}$ 和 6 个 Fe^{2+} 和 14 个 H^+ 碰到一起才能反应，这种碰撞的概率是极少的。所以这种多粒子的反应，一般认为是由二个粒子或三个粒子之间进行多次反应，即分步来完成的。上述反应的步骤一般认为是：



$$Cr(VI) + Fe(II) \longrightarrow Cr(V) + Fe(III)$$



$$Cr(V) + Fe(II) \longrightarrow Cr(IV) + Fe(III)$$



$$Cr(IV) + Fe(II) \longrightarrow Cr(III) + Fe(III)$$

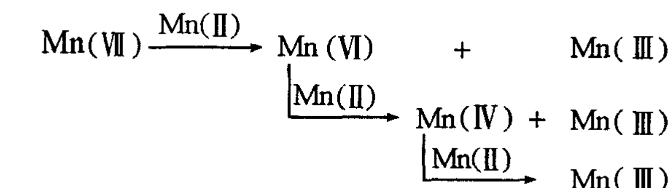
在这种分多步才能完成的复杂反应中，如果其中某一步的反应速度很慢，则整个反应的速度就慢。

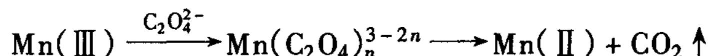
影响氧化还原反应速度的因素还有酸度、浓度、温度及催化剂等。例如在酸性溶液中 MnO_4^- 与 $C_2O_4^{2-}$ 的反应如下：

$$MnO_4^- + 5C_2O_4^{2-} + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$$

在室温下，反应速度很慢。如果将溶液加热，反应速度便大为加快。所以 MnO_4 与 $H_2C_2O_4$ 反应时，通常将溶液加热至 75℃～80℃。Mn^{2+} 离子的存在能催化反应迅速进行。对其催化反应的机理有不同的解释，但总的讲来，一般认为 MnO_4^- 与 $C_2O_4^{2-}$ 间的反

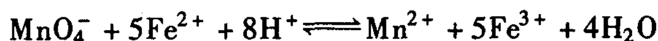
应也是分步进行的，其反应机理可能是，在 $C_2O_4^{2-}$ 存在下 Mn^{2+} 被 MnO_4^- 氧化而生成 Mn^{3+}，反应过程可简单表示如下：



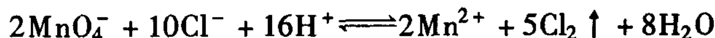


在反应中，增加 Mn^{2+} 的浓度可加速 Mn(Ⅲ)的生成，于是就加速了整个反应。在此，Mn^{2+} 参加反应的中间步骤，加速了反应，但在最后又重新产生出来，它起了催化剂的作用。同时，Mn^{2+} 是反应的生成物之一，因此假使在溶液中并不另外加入二价的锰盐，则在反应开始时由于一般 $KMnO_4$ 溶液中 Mn^{2+} 含量极少，所以虽加热到 75℃～80℃，反应进行得仍较缓慢，MnO_4^- 褪色很慢。但反应一经开始，溶液中产生了少量的 Mn^{2+} 后，由于 Mn^{2+} 的催化作用，就使以后的反应大为加速。这里加速反应的催化剂 Mn^{2+} 是由反应本身生成的，因此这种作用称为自动催化作用。

除上述影响因素外，还发现在不同的反应之间存在着相互的影响。例如：



若是在 HCl 酸性条件下反应，将有下列反应同时产生：



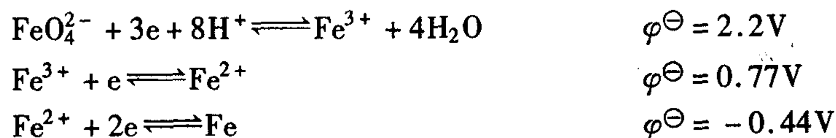
当溶液中无 Fe^{3+} 离子存在时，此反应进行得相当缓慢。但当有 Fe^{2+} 离子存在时，因 Fe^{2+} 与 MnO_4^- 的反应存在而加速了 MnO_4^- 与 Cl^- 的反应速度，这种由于一种氧化反应的发生而促进另一种氧化还原反应进行的现象，称为诱导作用，后一反应称为诱导反应或共轭反应。

诱导反应的产生，与氧化还原反应的中间步骤中所产生的不稳定中间价态离子等因素有关。上例中，就是由于 MnO_4^- 被 Fe^{2+} 还原时，经过一系列转移 1 个电子间的氧化还原反应，产生了 Mn(Ⅵ)、Mn(Ⅴ)、Mn(Ⅳ)、Mn(Ⅲ)等不稳定的中间价态离子，它们能与 Cl^- 起反应，因而出现诱导反应。

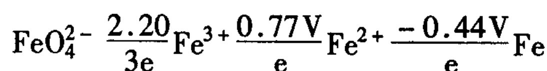
7.5 元素电势图及其应用

一种元素常常具有多种氧化态。物理化学家 Latimer 把不同氧化态间的标准电极电势，按氧化数依次降低的顺序排成了图。

例如，元素铁有各种氧化态形式存在，其标准电极电势 $\varphi^\ominus$ 为：



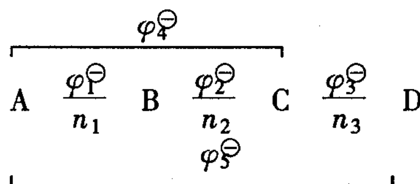
按其氧化数降低顺序排列为：



两种氧化态之间联线上的数据为该电对的标准电极电势 $\varphi^{\ominus}$值。这种表明各种氧化态之间标准电极电势的变化关系的图解，称为元素的标准电极电势图，简称元素电势图。元素电势图的用途主要有以下几点：

(1) 计算未知电对的标准电极电势

从元素电势图中相邻几个电对的已知标准电极电势，计算两端电对的标准电极电势。设某元素有下列标准电极电势图(设 A、B、C、D 为某元素的不同氧化态)：

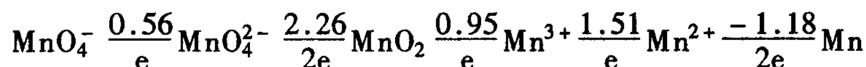


若已知 $\varphi_1^{\ominus}$、$\varphi_2^{\ominus}$、$\varphi_3^{\ominus}$，则 $\varphi_4^{\ominus}$ 和 $\varphi_5^{\ominus}$ 可由下式计算：

$$\varphi_4^{\ominus}=\frac{n_1\varphi_1^{\ominus}+n_2\varphi_2^{\ominus}}{n_1+n_2} \qquad \varphi_5^{\ominus}=\frac{n_1\varphi_1^{\ominus}+n_2\varphi_2^{\ominus}+n_3\varphi_3^{\ominus}}{n_1+n_2+n_3}$$

式中 n 为各电对得失电子数。

[例 7－4] 已知酸性溶液锰的电势图：

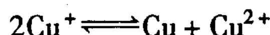


求电对 $MnO_4^-/MnO_4^-/Mn^{2+}$ 的 $\varphi^{\ominus}$值。

解：
$$\varphi^{\ominus}=\frac{1\times0.56+2\times2.26+1\times0.95+1\times1.51}{1+2+1+1}=1.51(V)$$

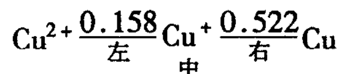
(2) 判断一种物质能否发生歧化反应

歧化反应是一种自身氧化还原反应。例如：



在这一反应中，一部分氧化 Cu^+ 为 Cu^{2+}，另一部分 Cu^+ 还原为金属 Cu。这类反应称为歧化反应。

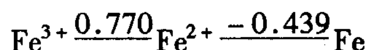
铜的电势图为：



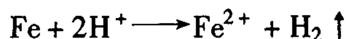
因为 $\varphi^{\ominus}_{Cu^+/Cu}>\varphi^{\ominus}_{Cu^{2+}/Cu^+}$，所以 Cu^+ 易发生歧化反应。可见歧化反应的规律：$\varphi^{\ominus}_{右}>\varphi^{\ominus}_{左}$时，中间的金属氧化态容易发生歧化反应。

(3) 判断氧化还原反应的产物。

铁的酸性溶液中的电势图为：



由于 $\varphi^{\ominus}_{Fe^{2+}/Fe}$为负值，而 $\varphi^{\ominus}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ 为正值，故在稀盐酸或稀硫酸等非氧化性稀酸中，Fe 主要被氧化为 Fe^{2+} 而非 Fe^{3+}。



但是在酸性介质中，当 Fe^{2+} 不稳定时，易被空气中的氧所氧化。

因为　　　　　　$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O \qquad \varphi^{\ominus} = 1.229V$

所以　　　　　　$4Fe^{2+} + O_2 + 4H^+ = 4Fe^{3+} + 2H_2O$

由于　　　　　　$\varphi^{\ominus}_{Fe^{2+}/Fe} < \varphi^{\ominus}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$

所以　　　　　　$Fe + Fe^{3+} = 2Fe^{2+}$

因此，在 Fe^{2+} 盐酸溶液中，加入少量金属铁，能避免 Fe^{2+} 被空气中氧气氧化为 Fe^{3+}。

7.6 电解及其在包装、印刷业中的应用

7.6.1 电解

使电流通过电解质溶液（或熔融液）而引起氧化还原反应的过程叫电解。这种借助于电流引起氧化还原反应的装置，也就是将电能转变为化学能的装置，叫做电解槽或电解池。在电解池中，与电源正极相连接的电极称为阳极；与电源负极相连接的电极称为阴极。电子从电源的负极沿导线流入电解池的阴极；另一方面，电子又从电解池的阳极离开，沿导线流回电源的正极。因此电解液中的正离子移向阴极，在阴极上得到电子进行还原反应，负离子移向阳极，在阳极上失去电子进行氧化反应。

应该指出，在电解池中的电极名称、电极反应及电子流的方向与原电池均有区别，不可相互混淆。

例如电解 NaCI 水溶液（含 Na^+、H^+、OH^- 和 Cl^- 等）的电解反应为：

阳极上：　$2Cl^- - 2e \longrightarrow Cl^2\uparrow$

阴极上：　$2H^+ + 2e \longrightarrow H_2\uparrow$

电解物质的水溶液时，电极上的反应取决于溶液中各离子的实际电极电势 φ 值的大小，当然也取决于外界电源电压的大小。若有气体产生，还取决于电极的材料组成。由 Nernst 方程可知，离子的实际电极电势 $\varphi^{\ominus\prime}$ 值由离子的浓度大小而定。

电解 NaCI 水溶液时，在阴极上获得电子的是 H^+ 离子（$\varphi^{\ominus} = 0V$），而不是 Na^+ 离子（$\varphi^{\ominus} = -2.7V$）。因为从 $\varphi^{\ominus}$ 值看，H^+ 离子比 Na^+ 离子更具有获得电子的能力。在阳极上失去电子的似乎应该是 OH^- 离子（$\varphi^{\ominus} = 0.41V$），而不是 Cl^- 离子（$\varphi^{\ominus} = 1.36V$）。但在实际条件下，由于电对（$Cl_2/C1^-$）的 $\varphi^{\ominus\prime}$ 值远远小于电对 O_2/OH^- 的 $\varphi^{\ominus\prime}$ 值，同时由于实际使用的电极材料是石墨，而石墨对放出之 O_2 的阻碍远远大于对 Cl_2 的阻碍。所以阳极上实际放出的是 Cl_2 而不是 O_2。如图 7－4 所示：

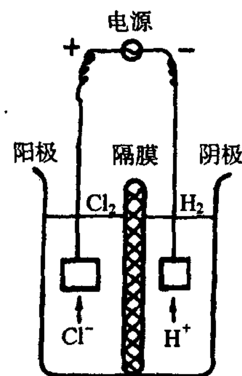
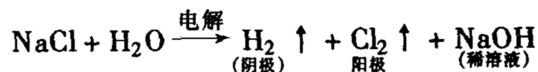


图 7－4　电解池示意图



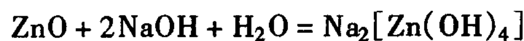
$$NaCl + H_2O \xrightarrow{\text{电解}} \underset{(\text{阴极})}{H_2}\uparrow + \underset{\text{阳极}}{Cl_2}\uparrow + \underset{(\text{稀溶液})}{NaOH}$$

电解产物 $NaOH$、H_2、Cl_2 都是工业上的重要原料。

7.6.2 电解在包装、印刷工业中的应用

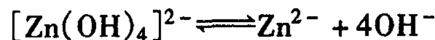
1. 电镀

电镀是应用电解的方法将一种金属镀到另一种金属表面上的过程。目前,包装用的金属材料镀锡板(俗称马口铁)、镀锌板(俗称白铁皮)、镀铬板的生产方法一般采用电镀法。例如镀锌板,是在低碳薄钢板镀上一层厚0.02mm以上的锌作为防护层,钢板的防腐蚀能力因而大大提高。在电镀锌时,把低碳薄钢板作阴极,用金属锌作阳极。电镀液通常不能直接用简单锌离子的盐溶液。若用硫酸锌作电镀液,由于锌离子浓度较大,结果使镀层粗糙,厚薄不匀,与基体金属结合力差。如采用碱性锌酸盐镀锌,则镀层细致光滑。这种电镀液是由氧化锌、氢氧化钠和添加剂等配制而成。氧化锌在氢氧化钠溶液中主要形成 $Na_2[Zn(OH)_4]$(习惯上写作锌酸钠 Na_2ZnO_2):



$$ZnO + 2NaOH + H_2O = Na_2[Zn(OH)_4]$$

$[Zn(OH)_4]^{2-}$在溶液中存在如下的平衡:



$$[Zn(OH)_4]^{2-} \rightleftharpoons Zn^{2-} + 4OH^-$$

由于$[Zn(OH)_4]^{2-}$离子的生成降低了 Zn^{2+} 的浓度,使金属晶体在镀件上析出的过程中晶核生长速度减小,从而有利于新晶核的形成,可得到结晶细致的光滑镀层。随着电镀的进行,上式平衡不断向右移动,从而保证电镀液中 Zn^{2+} 的浓度基本稳定。两极主要反应为:

阴极: $Zn^{2+} + 2e = Zn$

阳极: $Zn - 2e = Zn^{2+}$

电镀后的镀件放在铬酸或磷酸盐溶液中进行钝化,以增加镀层的美观和耐腐蚀性。

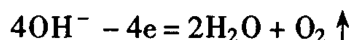
另一方面,当镀锌保护层被破坏时,铁暴露在空气中与锌形成了原电池,由于锌比铁活泼,所以首先被腐蚀,而低碳薄钢板受到了保护。这种方法称牺牲阳极保护法,常用此法保护金属设备。

2. 阳极氧化

有些金属在空气中就能生成氧化物保护膜,而使内部金属在一般情况下免受腐蚀。例如,金属铝与空气接触后即形成一层自然保护膜(Al_2O_3),但这种自然形成的氧化膜较薄(仅 0.02~1μm),疏松,不均匀,达不到保护工件的要求。阳极氧化就是把金属在电解过程中作为阳极,氧化而得到厚度达 3~250μm 的一层均匀而致密的氧化膜。

印刷业常采用阳极氧化法,在铝版基上形成一层氧化膜,以防止铝版基受腐蚀,同时增加铝版基的硬度和耐磨性能。这层氧化膜由于是基体金属直接生成的,与基体结合得很牢固,即使用机械方法也难从金属上把它除掉。用这种铝版基制成印版可大大提高耐印力。现以铝板阳极氧化简单说明。将铝板(铝制工件)经过表面除油等处理后作为阳极,用铅板作为阴极,用稀硫酸(或铬酸)溶液作电解质,通电后,适当控制电流和电压条件,阳极的铝制工件上就能生成一层氧化铝膜。但因氧化铝能溶解于酸溶液,所以电解时要控制硫酸含量、电压、电流密度等,使铝阳极氧化所生成氧化铝的速度比硫酸溶解它的速度快。反应如下:

阳极: $2Al + 6OH^- - 6e = Al_2O_3 + 3H_2O$



$$4OH^- - 4e = 2H_2O + O_2\uparrow$$

阴极：　　　　　　$2H^+ + 2e = H_2\uparrow$

阳极氧化所得的铝氧化膜除了非常牢固外，还富有多孔性，它具有很好的吸附能力，能吸附各种颜料，平日看到的各种颜色的铝制品就是用染料填充氧化膜孔隙而制得的。

3. 电重量分析

电重量分析就是利用电解的原理来获得电沉积物的重量进行分析的方法。其分析装置如图 7－4 所示。只要将电解池中的溶液换成待分析的试液就可以了。电解之前将阴极洗净，烘干，称重。电解完成后再洗净，烘干，称重。两次重量之差为电解出来的某金属的重量。

例如电解 $CuSO_4$ 水溶液，其电极反应为：

阳极：　　　　$4OH^- - 4e = 2H_2O + O_2\uparrow$　　　$\varphi^\ominus = 0.41V$

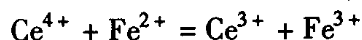
阴极：　　　　$Cu^{2+} + 2e = Cu\downarrow$　　　$\varphi^\ominus = 0.337V$

从阴极上获得 Cu 的重量即可分析铜试样中铜的含量。用普通电解法可以测定锌、镉、钴、镍、锡、铅、铜、银等金属元素，这些金属及其化合物通常用于包装材料和印刷材料。

7.7 氧化还原滴定法

7.7.1 氧化还原滴定曲线

氧化还原滴定和其他滴定方法一样，随着标准溶液的不断加入溶液的性质不断发生变化，这种变化也是遵循量变引起质变这一规律。现以 $0.1000mol\cdot L^{-1}$的 $Ce(SO_4)_2$ 溶液滴定在 $1mol\cdot L^{-1}H_2SO_4$ 溶液中的 $0.1000mol\cdot L^{-1}Fe^{2+}$ 溶液为例说明可逆的、对称的氧化还原电对的滴定曲线。滴定反应为：



$$Ce^{4+} + Fe^{2+} = Ce^{3+} + Fe^{3+}$$

滴定开始后，溶液中存在两个电对，根据 Nernst 方程式，两个电对的电极电势分别为：

$$\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = \varphi^{\ominus\prime}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0.059\lg\frac{c_{Fe^{3+}}}{c_{Fe^{2+}}} \qquad \varphi^{\ominus\prime}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.68V$$

$$\varphi_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = \varphi^{\ominus\prime}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} + 0.059\lg\frac{c_{Ce^{4+}}}{c_{Ce^{3+}}} \qquad \varphi^{\ominus\prime}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = 1.44V$$

在滴定过程中，每加入一定量滴定剂，反应达到一个新的平衡，此时两个电对的电极电势相等，即 $\varphi^{\ominus\prime}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = \varphi_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}$。因此，溶液中各平衡点的电极电势可选用便于计算的任何一个电对来计算。

化学计量点前，溶液中存在过量的 Fe^{2+}，滴定过程中电极电势的变化可根据 $\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ 计算；化学计量点后，溶液中存在过量的 Ce^{4+}，因此可利用 $\varphi_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}$ 计算滴定过程中的电极电势。

化学计量点时，由于反应达到平衡时两电对的电极电势相等，故可以联系起来计算。

令化学计量点时的电极电势为 φ_{eq}，则

$$\varphi_{eq} = \varphi^{\ominus\prime}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} + \frac{0.059}{n_1}\lg\frac{c_{Ce^{4+}}}{c_{Ce^{3+}}} = \varphi^{\ominus\prime}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{0.059}{n_2}\lg\frac{c_{Fe^{3+}}}{c_{Fe^{2+}}}$$

又令 $\varphi_1^{\ominus'}=\varphi^{\ominus'}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}$，$\varphi_2^{\ominus'}=\varphi^{\ominus'}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$。代入上式可得：

$$n_1\varphi_{eq}=n_1\varphi_1^{\ominus'}+0.059\lg\frac{c_{Ce^{4+}}}{c_{Ce^{3+}}}$$

$$n_2\varphi_{eq}=n_2\varphi_2^{\ominus'}+0.059\lg\frac{c_{Fe^{3+}}}{c_{Fe^{2+}}}$$

将上两式相加得：

$$(n_1+n_2)\varphi_{eq}=n_1\varphi_1^{\ominus'}+n_2\varphi_2^{\ominus'}+0.059\lg\frac{c_{Ce^{4+}}\cdot c_{Fe^{3+}}}{c_{Ce^{3+}}\cdot c_{Fe^{2+}}}$$

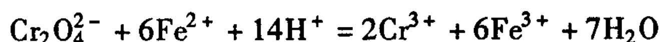
根据前述滴定反应式，当加入 $Ce(SO_4)_2$ 的物质的量与 Fe^{2+} 的物质的量相当时，

$$c_{Ce^{4+}}=c_{Fe^{2+}}，c_{Ce^{3+}}=c_{Fe3+}，$$

此时
$$\lg\frac{c_{Ce^{4+}}\cdot c_{Fe^{3+}}}{c_{Ce^{3+}}\cdot c_{Fe^{2+}}}=0$$

故
$$\varphi_{eq}=\frac{n_1\varphi_1^{\ominus'}+n_2\varphi_2^{\ominus'}}{n_1+n_2}\tag{7-17}$$

以上是化学计量点的电极电势的计算式。如果电对的氧化态和还原态的系数不相等，如



$$Cr_2O_4^{2-}+6Fe^{2+}+14H^+=2Cr^{3+}+6Fe^{3+}+7H_2O$$

$Cr_2O_4^{2-}$ 的系数为 1，而 Cr^{3+} 的系数为 2，则化学计量点的电位就不能用式(7－17)，可按上述方法推导进行计算。

对于 $Ce(SO_4)_2$ 溶液滴定 Fe^{2+}，化学计量点的电极电势为：

$$\varphi_{eq}=\frac{\varphi^{\ominus'}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}+\varphi^{\ominus'}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}}{2}=\frac{0.68+1.44}{2}=1.06V$$

表 7－2　以 $0.1000mol\cdot L^{-1}Ce^{4+}$ 溶液滴定含 $1mol\cdot L^{-1}H_2SO_4$ $0.1000mol\cdot L^{-1}Fe^{2+}$ 溶液时电势的变化

滴定百分数	$\frac{c_{OX}}{c_{RX}}$	$\varphi(V)$
	$\frac{c_{Fe^{3+}}}{c_{Fe^{2+}}}$	
50	10^0	0.68
99	10^2	0.80
99.9	10^3	0.86 ⎫
100	$\frac{c_{Ce^{4+}}}{c_{Ce^{3+}}}$	1.06 ⎬ 突跃范围
100.1	10^{-3}	1.26 ⎭
101	10^{-2}	1.32
200	10^0	1.44

化学计量点前后电极电势突跃的位置由 Fe^{2+} 剩余 0.1% 和 Ce^{4+} 过量 0.1% 时两点的电极电势所决定。即电势突跃由

$$\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}=0.68+0.059\lg\frac{99.9}{0.1}=0.86V$$

到
$$\varphi_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = 1.44 + 0.059\lg\frac{0.1}{99.9} = 1.26V$$

从计算可以看出，在化学计量点附近有明显的电势突跃。表 7－2 是滴定过程中溶液的电极电势值，根据这些数据绘制的滴定曲线如图 7－5 所示。

从表 7－2 及图 7－5 可见，计量点附近电势突跃的长短与两个电对的条件电极电势相差的大小有关。$\Delta\varphi^{\ominus'}$ 相差越大，突跃越长；反之则较短。

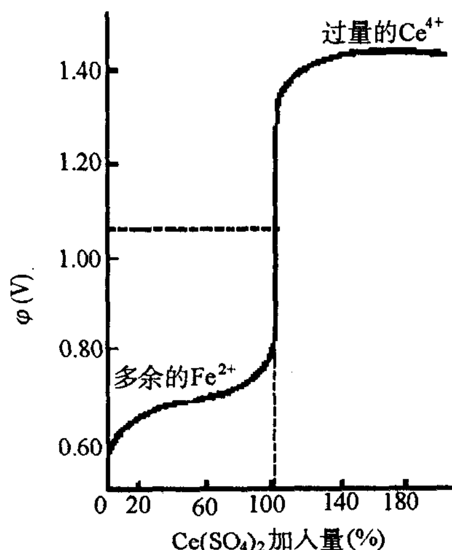


图 7－5　Ce^{4+} 滴定 Fe^{2+} 的滴定曲线

氧化还原滴定曲线，常因滴定时介质的不同而改变其位置和突跃的长短。图 7－6 是用 $KMnO_4$ 溶液在不同介质中滴定 Fe^{2+} 的滴定曲线。图中曲线说明以下两点：

(1) 化学计量点前，曲线的位置取决于 $\varphi^{\ominus'}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$，而 $\varphi^{\ominus'}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ 的大小与 Fe^{3+} 和介质阴离子的配合作用有关。由于 PO_4^{3-} 易与 Fe^{3+} 形成稳定的无色 $[Fe(PO_4)_2]^{3-}$ 配离子，而使 Fe^{3+}/Fe^{2+} 电对的条件电极电势降低，ClO_4^- 则不与 Fe^{3+} 形成配合物，故 $\varphi^{\ominus'}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ 较高。所以有 H_3PO_4 存在的 H_2SO_4 溶液中用 $KMnO_4$ 溶液滴定 Fe^{2+} 的曲线位置最低，滴定突跃最长，终点时颜色变化敏锐。

(2) 化学计量点后，溶液中存在过量的 $KMnO_4$，但实际上决定电极电势的是 Mn^{3+}/Mn^{2+} 电对，因而曲线的位置取决于 $\varphi^{\ominus'}_{Mn^{3+}/Mn^{2+}}$。由于 Mn^{3+} 易与 PO_4^{3-}、SO_4^{2-} 等阴离子配合而降低其条件电极电势，与 ClO_4^- 则不配合，所以在 $HClO_4$ 介质中用 $KMnO_4$ 滴定 Fe^{2+} 时，在化学计量点后曲线位置最高。

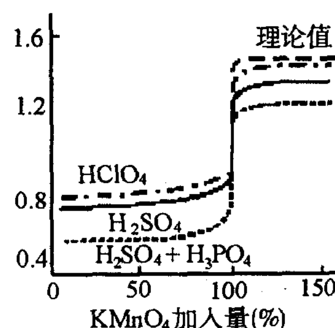
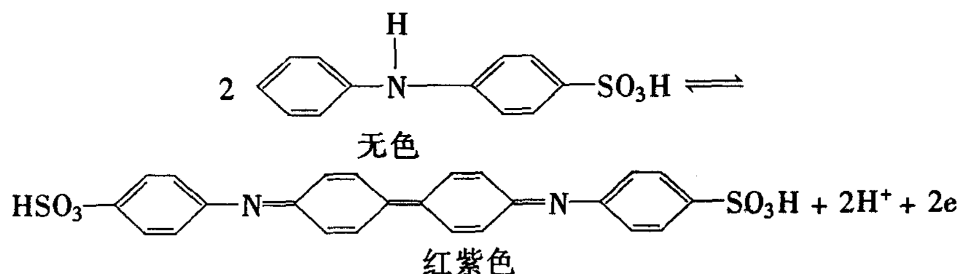


图 7－6　用 $KMnO_4$ 溶液在不同介质中滴定 Fe^{2+} 的滴定曲线

7.7.2　氧化还原指示剂

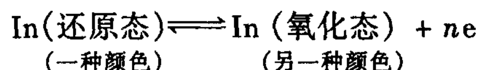
在氧化还原滴定中，可利用指示剂在化学计量点附近时颜色的改变来指示终点。

氧化还原指示剂是其本身具有氧化还原性质的有机化合物，它的氧化态和还原态具有不同颜色，它能因氧化还原作用而发生颜色变化。例如二苯胺磺酸钠，它的氧化态呈红紫色，还原态是无色的。其氧化还原反应如下：



若用 $K_2Cr_2O_7$ 溶液滴定 Fe^{2+}，以二苯胺磺酸钠为指示剂，则滴定到化学计算点时，微过量的 $K_2Cr_2O_7$ 就使二苯胺磺酸钠由无色的还原态氧化为红紫色的氧化态，以指示终点的到达。

一般认为指示剂 In 的电极反应为：



所以
$$\varphi = \varphi^{\ominus'} + \frac{0.059}{n}\lg\frac{c_{In}(\text{氧化态})}{c_{In}(\text{还原态})}$$

指示剂呈现什么颜色取决于比值 c_{In}(氧化态)/c_{In}(还原态)的大小。如比值为 1/10 时呈出低价还原态 In 的颜色；比值为 10 时，呈现高价氧化态 In 的颜色；比值为 1 时，称为指示剂变色点。指示剂的变色范围为：

$$\varphi = \varphi^{\ominus'} \pm \frac{0.059}{n}$$

当 $n = 1$ 时，指示剂的变色范围 $\varphi^{\ominus'} \pm 0.059(V)$；$n = 2$ 时，为 $\varphi^{\ominus'} \pm 0.030(V)$。由于此范围甚小，一般就可用指示剂的条件电极电势来估量指示剂的电势范围。表 7－3 列出了一些重要的氧化还原指示剂的条件电极电势。在选择指示剂时，应使指示剂的条件电极电势尽量与反应的化学计量点时的电势接近，以减少终点误差。

表 7－3　常用氧化还原指示剂

指示剂	$\varphi^{\ominus'}$ $[H^+] = 1mol\cdot L^{-1}$	颜色变化	
		氧化态	还原态
次甲基蓝	0.36	蓝	无
甲基蓝	0.53	蓝绿	无
二苯胺	0.76	紫	无
二苯胺磺酸钠	0.84	红紫	无
羊毛罂红 *A*	1.00	橙红	黄绿
邻二氮菲－亚铁	1.06	浅蓝	红
邻苯氨基苯甲酸	1.08	紫红	无
硝基邻二氮菲－亚铁	1.25	浅蓝	紫红

有些标准溶液或被滴物本身具有颜色，而其反应产物无色或颜色很浅，则滴定时无需另外加入指示剂，它们本身颜色变化起着指示剂的作用，这种物质叫自身指示剂。例如用 $KMnO_4$ 作滴定剂滴定无色或浅色的还原剂(如 $C_2O_4^{2-}$、Fe^{2+} 等)溶液时，由于 MnO_4^- 本身呈深紫红色，反应后它被还原为 Mn^{2+}、Mn^{2+}，几乎无色，因此达到化学计量点时，稍过量的 MnO_4^- 就可使溶液呈粉红色，指示终点的到达($1\times10^{-6}mol\cdot L^{-1}KMnO_4$ 就可见颜色)。专属指示剂是指可溶性淀粉与游离碘生成深蓝色配合物的反应。当 I_2 被还原为 I^- 时蓝色消失；当 I^- 被氧化为 I_2 时蓝色出现。当 I_2 溶液浓度为 $5\times10^{-6}mol\cdot L^{-1}$时即能看到蓝色，反应极灵敏。因而淀粉是碘法的专属指示剂。

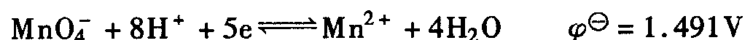
7.7.3　氧化还原滴定方法概述

氧化还原滴定的方法常以滴定反应中所用氧化剂的名称来命名。例如高锰酸钾法、

重铬酸钾法、溴酸钾法、碘量法等等。在这些方法中,既可以用氧化剂本身配成标准溶液,直接滴定被测定的许多还原性物质(直接法),也可以间接测定包括氧化剂在内的许多氧化性物质(间接法)。在间接法中常用的还原性标准物质的溶液有:$FeSO_4$ 溶液、$Na_2S_2O_3$ 溶液、$Na_2C_2O_4$ 溶液等。下面重点介绍高锰酸钾法及碘法。

1. 高锰酸钾法

高锰酸钾是一种强氧化剂。在强酸性溶液中,$KMnO_4$ 与还原剂作用时获得 5 个电子,还原为 Mn^{2+}:



$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O \qquad \varphi^\ominus = 1.491V$$

在中性或碱性溶液中,获得 3 个电子,还原为 MnO_2:

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^- \qquad \varphi^\ominus = 0.58V$$

由此可见,高锰酸钾法既可在酸性条件下使用,也可在中性或碱性条件下使用。由于 $KMnO_4$ 在强酸性溶液中具有更强的氧化能力,因此一般都在强酸条件下使用。但 $KMnO_4$ 在碱性条件下氧化有机物的反应速度比在酸性条件下更快。

用 $KMnO_4$ 作氧化剂,可直接滴定许多还原性物质,如 Fe^{2+}、H_2O_2、As^{3+}、Sb^{3+} 及草酸盐等。

某些物质虽不具氧化还原性,但能与另一还原剂或氧化剂定量反应,也可以用间接法测定,例如测定 Ca^{2+} 时,先将 Ca^{2+} 沉淀为 CaC_2O_4,再用稀 H_2SO_4 将所得的沉淀溶解,然后用 KMn_4 标准溶液滴定溶液中的 $C_2O_4^{2-}$,从而间接求得 Ca^{2+} 的含量。显然,凡是能与 $C_2O_4^{2-}$ 定量地沉淀为草酸盐的金属离子(Sr^{2+}、Ba^{2+}、Ni^{2+}、Cd^{2+}、Zn^{2+}、Cu^{2+}、Pb^{2+}、Hg^{2+}、Ag^+、Bi^{3+}、Ce^{3+}、La^{3+} 等),都能用同样的方法测定。$KMnO_4$ 氧化能力强,应用广泛。由于它可以和很多还原性物质发生作用,所以干扰较严重,其标准溶液不够稳定。

(1) 高锰酸钾标准溶液

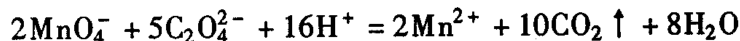
市售的高锰酸钾常含有少量杂质,不能用直接法配制标准溶液。$KMnO_4$ 氧化力强,易和水中的有机物、空气中的尘埃、氨等还原性物质作用。$KMnO_4$ 还能自行分解,如下式所示:

$$4KMnO_4 + 2H_2O = 4MnO_2 \downarrow + 4KOH + 3O_2 \uparrow$$

$KMnO_4$ 分解的速度随溶液的 pH 值而改变,在中性溶液中分解很慢,但 Mn^{2+} 和 MnO_2 的存在能加速分解,见光时分解得更快。

为了配制较稳定的 $KMnO_4$ 溶液,可称取稍多于理论量的 $KMnO_4$ 溶于蒸馏水中,加热煮沸,冷却后贮于棕色瓶中,于暗处放置数天,使溶液中可能存在的还原性物质完全氧化。然后过滤除去析出的 MnO_2 沉淀,再进行标定。使用久放置的标准溶液应重新标定其浓度。

$KMnO_4$ 溶液可用还原剂作基准物来标定。最常用的基准物是草酸钠,因其不含结晶水,容易提纯。在 H_2SO_4 溶液中,其反应为:



$$2MnO_4^- + 5C_2O_4^{2-} + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 10CO_2 \uparrow + 8H_2O$$

为了使此反应定量地较快进行,应注意下述滴定条件:

① 酸度。一般在开始滴定时,溶液的酸度为 $0.5 \sim 1mol \cdot L^{-1}$。酸度不够时,易生成

MnO_2 沉淀，酸度过高促使 $H_2C_2O_4$ 分解。

② 温度。将溶液加热 75℃～85℃进行滴定。但过高温度会使部分 $H_2C_2O_4$ 分解，如反应为

$$H_2C_2O_4 = CO_2\uparrow + CO + H_2O$$

③ 滴定速度。由于 MnO_4^- 与 $C_2O_4^{2-}$ 的反应是自动催化反应，滴定开始时，加入的第一滴 $KMnO_4$ 溶液褪色很慢，在 $KMnO_4$ 红色没有褪去以前，不要加入第二滴。等几滴 $KMnO_4$ 溶液已起作用后，滴定速度可以快些，但不能太快，否则 $KMnO_4$ 来不及与 $C_2O_4^{2-}$ 反应，却在热的酸性溶液中发生分解，反应为：

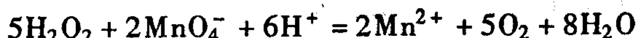
$$4MnO_4^- + 12H^+ = 4Mn^{2+} + 5O_2 + 6H_2O$$

$KMnO_4$ 法滴定终点不太稳定，这是由于空气中还原性物质落入溶液中与 $KMnO_4$ 起反应而使粉红色消失，所以经过半分钟不褪色即可认为终点已到。

(2) 应用示例

① 过氧化氢的测定

商品双氧水中的过氧化氢可用 $KMnO_4$ 标准溶液直接滴定，其反应为：



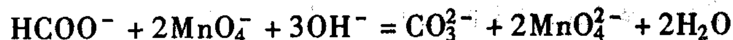
$$5H_2O_2 + 2MnO_4^- + 6H^+ = 2Mn^{2+} + 5O_2 + 8H_2O$$

此滴定在室温时可在 H_2SO_4 介质中顺利进行。但开始时较慢，反应产生的 Mn^{2+} 可起催化作用，使反应加快。

H_2O_2 不稳定，工业品中一般加入有机物作稳定剂，如乙酰苯胺等。有些有机物能与 MnO_4^- 作用而干扰 H_2O_2 的测定。此时 H_2O_2 应采用碘量法测定。

② 有机物的测定

在强碱性溶液中，过量的 $KMnO_4$ 能定量地氧化某些有机物，例如 $KMnO_4$ 与甲酸的反应：

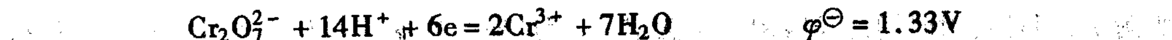


$$HCOO^- + 2MnO_4^- + 3OH^- = CO_3^{2-} + 2MnO_4^{2-} + 2H_2O$$

待反应完成后，将溶液酸化，用还原剂标准溶液(亚铁离子标准溶液)滴定溶液中所有的高价态的锰，使之还原为 Mn^{2+}，计算出消耗的还原剂的物质的量。用同样方法测出反应前一定量碱性 $KMnO_4$ 溶液相当于还原剂的物质的量，根据二者之差即可计算出甲酸的含量。

2. 重铬酸钾法($K_2Cr_2O_7$ 法)

重铬酸钾法与高锰酸钾法基本类型相似。$K_2Cr_2O_7$ 仍是一种很强的氧化剂物质。用 $K_2Cr_2O_7$ 也可以直接或间接地测定许多还原性或氧化性物质。在酸性溶液中的电极反应为：



$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O \qquad \varphi^{\ominus} = 1.33V$$

$K_2Cr_2O_7$ 法的优点在于 $K_2Cr_2O_7$ 易提纯，是常用的基准物质。可直接配成标准溶液长期保存。重铬酸钾法常用于测定铁的含量。

$K_2Cr_2O_7$ 有毒，使用时应注意废液的处理，以免污染环境。

3. 碘量法

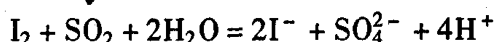
碘法是利用 I_2 的氧化性和 I^- 的还原性来进行滴定的分析方法。其半电池反应为：

$$I_2 + 2e = 2I^- \qquad \varphi^{\ominus} = 0.535V$$

由于固体 I_2 在水中的溶解度很小(0.00133mol·L^{-1}),故实际应用时通常将 I_2 溶解在 KI 溶液中,此时 I_2 在溶液中以 I_3^- 形式存在。其半电池反应为:

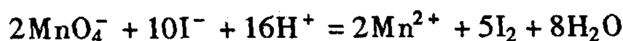
$$I_3^- + 2e = 3I^- \qquad \varphi^{\ominus} = 0.5338V$$

由电对 $I_2/2I^-$ 的条件电极电势或标准电极电势可知,I_2 是一种较弱的氧化剂,能与较强的还原剂(如 Sn^{2+}、Sb^{3+}、S^{2-}、SO_2、、As_2O_3 等)作用,例如:



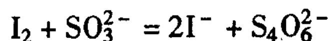
$$I_2 + SO_2 + 2H_2O = 2I^- + SO_4^{2-} + 4H^+$$

因此可用 I_2 直接滴定这类还原性物质,这种方法称为直接碘法。另一方面,I^- 是一种中等强度的还原剂,能被一般氧化剂(如 $K_2Cr_2O_7$、H_2O_2、KIO_3、$KBrO_3$ 等)定量地氧化而析出 I_2,例如:



$$2MnO_4^- + 10I^- + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 5I_2 + 8H_2O$$

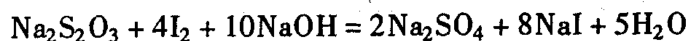
析出的 I_2 可用还原剂 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液滴定:



$$I_2 + SO_3^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

因而可间接测定氧化性物质,这种方法称为间接碘量法。凡是能与 KI 作用定量地析出 I_2 的氧化性物质及能与过量 I_2 在碱性介质中作用的有机物质,都可用间接碘量法测定。

应该注意,I_2 与 $Na_2S_2O_3$ 反应应在中性或弱酸性溶液中进行。因为在碱性溶液中会同时发生下列反应:



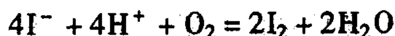
$$Na_2S_2O_3 + 4I_2 + 10NaOH = 2Na_2SO_4 + 8NaI + 5H_2O$$

而且在较强的碱性溶液中,I_2 会发生歧化反应:

$$3I_2 + 6OH^- = IO + 5I^- + 3H_2O$$

因此,如果需要在弱碱性溶液中滴定 I_2,应用 Na_3AsO_3 代替 $Na_2S_2O_3$。

由于 I_2 具有挥发性,操作中应采取措施避免 I_2 的挥发。由于 I^- 离子在酸性条件下易被空气中氧所氧化,引起 I_2 的增加,即:



$$4I^- + 4H^+ + O_2 = 2I_2 + 2H_2O$$

所以碘量法的操作一般都在碘量瓶中进行,而且应当避免过度摇荡和光的直接照射。

碘量法的终点常用淀粉指示剂来确定。在有少量 I^- 存在下,I_2 与淀粉反应形成蓝色吸附配合物,根据蓝色的出现或消失来指示终点。无 I^- 时,反应的灵敏度降低,乙醇及甲醇的存在均降低其灵敏度(醇含量超过 50% 的溶液不产生蓝色,小于 5% 的无影响)。淀粉溶液应现用现配,若放置过久,则与 I_2 形成的配合物不呈蓝色而呈紫色或红色。淀粉吸附 I_2,而且吸附时间愈长吸附作用愈牢固,因此应当在滴定快到终点时再加入淀粉指示剂。

硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$)一般含有少量杂质,同时还容易风化、潮解,因此只能用间接碘量法配制标准溶液。

标定 $Na_2S_2O_3$ 溶液的基准物质有纯碘、KIO_3、$KBrO_3$、纯铜等。这些物质除纯碘外,都能与 KI 反应而析出 I_2。析出的 I_2 用 $Na_2S_2O_3$ 溶液滴定。标定时注意以下几点。

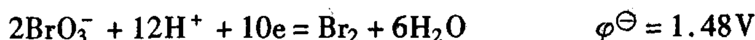
① 基准物。如($K_2Cr_2O_7$)与 KI 反应时,溶液的酸度大,反应速度快,但酸度太大时,I^-容易被空气中的 O_2 氧化。所以,在开始滴定时,酸度一般为 $0.8 \sim 1.0 mol \cdot L^{-1}$。

② $K_2Cr_2O_7$ 与 KI 的反应速度较慢,应将溶液在暗处放置一定时间(5min),待反应完全后再用 $Na_2S_2O_3$ 滴定。

③ 以淀粉作指示剂时,应先以 $Na_2S_2O_3$ 滴定至溶液呈浅黄色,再加入淀粉溶液,继续滴定至蓝色恰好消失为终点。

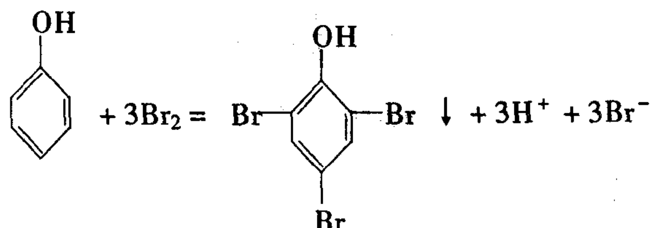
4. 溴酸钾法

$KBrO_3$ 在酸性溶液中是一种强氧化剂,其半电池反应为:



$$2BrO_3^- + 12H^+ + 10e = Br_2 + 6H_2O \qquad \varphi^\ominus = 1.48V$$

溴酸钾法常与碘量法配合使用,即用过量的 $KBrO_3$ 与待测物质作用,过量的 $KBrO_3$ 在酸性溶液中与 KI 作用,析出游离 I_2,再用 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液滴定。这种间接溴酸钾法在有机物分析中应用较多。特别是利用 Br_2 的取代反应可测定许多芳香族化合物,例如苯酚的测定就是利用苯酚与溴的反应。



测定苯酚时可于苯酚试液中加入已知过量的 $KBrO_3 - KBr$ 标准溶液,以 HCl 溶液酸化后,$KBrO_3$ 与 KBr 反应产生定量的游离 Br_2,此 Br_2 与苯酚进行反应。待反应完成后,多余的 Br_2 与 KI 作用,析出的 I_2 再用 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液滴定。从加入的 $KBrO_3$ 量中减去剩余量,即可计算出试样中苯酚的含量。

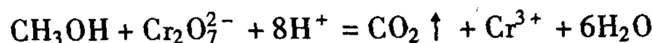
应用相同的方法可测定甲酚、间苯二酚及苯胺等。

5. 氧化还原滴定结果的计算

氧化还原滴定结果的计算主要依据氧化还原反应式中的化学计量关系。现举例说明。

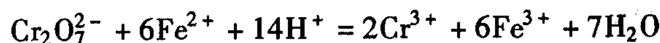
[例 7-5] 0.1000g 工业甲醇,在 H2SO4 溶液中与 25.00mL $0.01667 mol \cdot L^{-1}$的 $K_2Cr_2O_7$ 溶液作用。反应完成后,以邻苯氨基苯甲酸作指示剂,用 $0.1000 mol \cdot L^{-1}$的 $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ 溶液滴定剩余的 $K_2Cr_2O_7$,用去 10.00mL。求试样中甲醇的百分含量。

解: 在 H_2SO_4 介质中,甲醇被过量的 $K_2Cr_2O_7$ 氧化成 CO_2 和 H_2O。



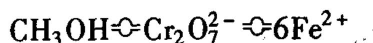
$$CH_3OH + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ = CO_2 \uparrow + Cr^{3+} + 6H_2O$$

过量的 $K_2Cr_2O_7$ 以 Fe^{2+} 溶液滴定,其反应为:



$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

与 CH_3OH 作用的 $K_2Cr_2O_7$ 的物质的量应为加入 $K_2Cr_2O_7$ 的总物质的量减去与 Fe^{2+} 作用的 $K_2Cr_2O_7$ 的物质的量。由反应



$$CH_3OH \Leftrightarrow Cr_2O_7^{2-} \Leftrightarrow 6Fe^{2+}$$

可知

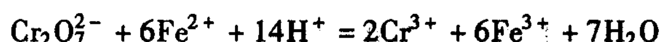
$$\%CH_3OH = \frac{(c_{K_2Cr_2O_7} \cdot V_{K_2Cr_2O_7^{2+}} \frac{1}{6} c_{Fe^{2+}} \cdot V_{Fe^{2+}}) \times 10^{-3} \cdot M_{CH_3OH}}{G} \times 100$$

$$= \frac{(0.01667 \times 25.00 - \frac{1}{6} \times 0.1000 \times 10.00) \times 10^{-3} \times 32.04}{0.1000} \times 100$$

$$= 8.01$$

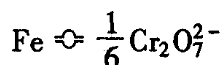
[例 7－6]　已知 $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液的浓度为 0.01683mol·L^{-1},求其 $T_{Fe/K_2Cr_2O_7}$ 和 $T_{Fe_2O_3/K_2Cr_2O_7}$。称取含铁试样 0.2801g,溶解后将溶液中的 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+},然后用上述 $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液滴定,用去 25.60mL。求试样中的铁含量,分别以%Fe 和%Fe_2O_3 表示。

解:　滴定反应为

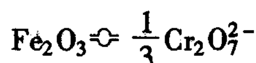


$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

由反应式可知



$$Fe \Leftrightarrow \frac{1}{6}Cr_2O_7^{2-}$$



$$Fe_2O_3 \Leftrightarrow \frac{1}{3}Cr_2O_7^{2-}$$

根据浓度与滴定度之间的关系

$$T_{A/B} = \frac{a}{b}c_B \cdot M_A \times 10^{-3} (g \cdot mL^{-1})$$

得到

$$T_{Fe/K_2Cr_2O_7} = 6c_{K_2Cr_2O_7} \times M_{Fe} \times 10^{-3} = 6 \times 0.01683 \times 55.84 \times 10^{-3} = 0.005640 (g \cdot mL^{-1})$$

$$T_{Fe_2O_3/K_2Cr_2O_7} = 3 \times 0.01683 \times 159.7 \times 10^{-3} = 0.008063 (g \cdot mL^{-1})$$

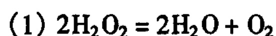
因此

$$\%Fe = \frac{T_{Fe/K_2Cr_2O_7} \times V_{K_2Cr_2O_7}}{G} \times 100 = \frac{0.005640 \times 25.60}{0.2801} \times 100 = 51.52$$

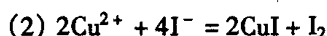
$$\%Fe_2O_3 = \frac{0.008063 \times 25.60}{0.281} \times 100 = 73.69$$

习　　题

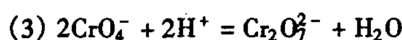
1. 判断下列反应中哪些是氧化还原反应,并指出反应中的氧化剂和还原剂:



(1) $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$



(2) $2Cu^{2+} + 4I^- = 2CuI + I_2$



(3) $2CrO_4^- + 2H^+ = Cr_2O_7^{2-} + H_2O$

(4) $SnCl_2 + HgCl_2 = Hg + SnCl_4$

(5) $3I_2 + 6NaOH = 5NaI + NaIO_3 + 3H_2O$

2. 配平下列方程式:

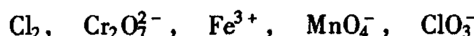
(1) $I_2 + Na_2S_2O_3 \longrightarrow NaI + Na_2S_4O_6$

(2) $FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$

(3) $Na_2C_2O_4 + KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + MnSO_4 + CO_2 + K_2SO_4 + H_2O$

(4) $HCOONa + KMnO_4 + NaOH \longrightarrow K_2MnO_4 + Na_2MnO_4 + Na_2CO_3 + H_2O$

3. 在下列常见氧化剂中，如果增加反应体系中的酸度，试判断哪种物质的氧化能力增强、减弱或不变。



Cl_2， $Cr_2O_7^{2-}$， Fe^{3+}， MnO_4^-， ClO_3^-

4. 根据标准电极电势判断下列反应能否正向进行：

(1) $Cu + 2Fe^{3+} \longrightarrow Cu^{2+} + 2Fe^{2+}$

(2) $I_2 + 2Br^- \longrightarrow Br_2 + 2I^-$

(3) $Zn + Pb^{2+} \longrightarrow Pb + Zn^{2+}$ (4) $Sn + 2HCl \longrightarrow SnCl_2 + H_2$

5. 在下列各电极反应中，当离子浓度增大时，其电极电势如何变化：

(1) $Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e$

(2) $NO + 2H_2O \rightleftharpoons N_2O_4 + 4H^+ + 4e$

(3) $2I^- \rightleftharpoons I_2 + 2e$

(4) $Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e$

(5) $2Cu + 2OH^- \rightleftharpoons Cu_2O + H_2O + 2e$

6. 已知 CuCl 的 $K_{sp}^{\ominus} = 1.2 \times 10^{-6}$ 及 $\varphi^{\ominus}_{Cu^{2+}/Cu} = 0.337V$ 和 $\varphi^{\ominus}_{Cu^{2+}/Cu^+} = 0.159V$。试判断将铜丝分别放进 $CuSO_4$ 或 $CuCl_2$ 溶液中，哪种情况有反应发生？反应的平衡常数为多少？并写出反应方程。

7. 计算电对 MnO_4^-/Mn^{2+} 在 $[MnO_4^-] = 0.10mol \cdot L^{-1}$、$[Mn^{2+}] = 1.0mol \cdot L^{-1}$，以及 $[H^+] = 0.10mol \cdot L^{-1}$ 时的电极电势。在此条件下，MnO_4^- 能否氧化 I^- 和 Br^-？

8. 根据标准电极电势计算下列反应的平衡常数：

(1) $Zn + Fe^{2+} = Zn^{2+} + Fe$ (2) $Sn + Sn^{4+} = 2Sn^{2+}$

(3) $Sn^{2+} + 2Fe^{3+} = 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$

(4) $MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ = Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$

9. 已知溴的各氧化态的标准电极电势图如下：

$$BrO_4^- \xrightarrow{1.76V} BrO_3 \xrightarrow{1.49V} HBrO \xrightarrow{1.59V} Br_2 \xrightarrow{1.07V} Br^-$$

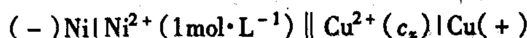
试问：

(1) 溴的哪些氧化态不稳定易发生歧化反应？

(2) 电对 BrO_3^-/Br^- 的标准电极电势是多少？

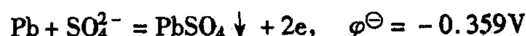
10. 已知，$\varphi^{\ominus}_{Ag^+/Ag} = 0.8000V$，$[Ag(NH_3)_2]^+$ 的稳定常数 $K^{\ominus} = 10^{7.05}$。试求 $0.0170gAgNO_3$ 溶解于 $pH = 8.0$ 而 $[INH_3] + [NH_4NO_3] = 1.00mol \cdot L^{-1}$ 的 100mL 溶液中后，该电对的条件电极电势 $\varphi^{\ominus'}$ 为多少？

11. 当下列电池的电动势 $E = 0$ 时，Cu^{2+} 离子的浓度是多少？（已知 $\varphi^{\ominus}_{Ni^{2+}/Ni} = -0.246V$，$\varphi^{\ominus}_{Cu^{2+}/Cu} = 0.34V$）



$$(-)Ni|Ni^{2+}(1mol \cdot L^{-1}) \| Cu^{2+}(c_x)|Cu(+)$$

12. 由下列电对的标准电极电势，求 $PbSO_4$ 的溶度积常数：



$Pb + SO_4^{2-} = PbSO_4 \downarrow + 2e$， $\varphi^{\ominus} = -0.359V$

$Pb = Pb^{2+} + 2e$， $\varphi^{\ominus} = -0.126V$

13. $MnO_2 + 4Cl^- + 4H^+ = MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$ 反应从标准电极电势分析，应向哪一方进行？实验室

是根据什么原理，采取什么措施使之产生 Cl_2 气的？试根据能斯特方程加以说明。

14. 纯锌和含有杂质(如铁)的锌与稀盐酸反应有什么不同？为什么？

15. 将铜电极浸在含 $1.00mol\cdot L^{-1}NH_3$ 和 $1.00mol\cdot L^{-1}[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 配离子的溶液中，已知该铜电极与标准氢电极组成的电池的电动势为 0.0300V，试计算铜氨配离子的稳定常数(已知 $\varphi^{\ominus}_{Cu^{2+}/Cu}$ = 0.337V)。

16. 为什么金属铁与过量的 HCl 作用得到的是 $FeCl_2$，而与过量的 HNO_3 作用得到的却是 $Fe(NO_3)_3$？

17. 为什么在酸性溶液中用金属铁还原 Sn^{4+} 时只能生成 Sn^{2+}，而不能还原成金属 Sn？而还原 Cu^{2+} 时却可以生成金属 Cu，而不是生成 Cu^+？这些氧化还原反应都没有 H^+ 参加，为什么又必须在酸性溶液中才容易进行？

18. 根据 $\varphi^{\ominus}_{Hg_2^{2+}/Hg}$ 和 Hg_2Cl_2 的溶度积计算 $\varphi^{\ominus}_{Hg_2Cl_2/Hg}$。如果溶液中 Cl^- 浓度为 $0.010mol\cdot L^{-1}$，Hg_2Cl_2/Hg 电对的电极电势为多少？

19. 在酸性溶液中用 $KMnO_4$ 法测定 Fe^{2+} 时，已知 $KMnO_4$ 溶液的浓度为 $0.02484\ mol\cdot L^{-1}$，分别求用 Fe 和 Fe_2O_3 以及 $FeSO_4\cdot 7H_2O$ 表示的滴定度。

20. 称取软锰矿试样 0.4012g，以 $0.4488gNa_2C_2O_4$ 处理，滴定剩余的 $Na_2C_2O_4$ 需消耗 $0.01012mol\cdot L^{-1}$ $KMnO_4$ 标准溶液 30.20mL，计算试样中 MnO_2 的百分含量。

21. 现有硅酸盐 1g，用重量法测定其中铁及铝时，得 $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ 共重 0.5000g，将试样所含的铁还原后，用 $0.03333mol\cdot L^{-1}K_2Cr_2O_7$ 溶液滴定时用去 25.00mL。试样中 FeO 及 Al_2O_3 的百分含量各为多少？

22. 以 $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液滴定 0.4000g 褐铁矿，若所用 $K_2Cr_2O_7$ 溶液的体积(以 mL 为单位)与试样中 Fe_2O_3 的百分含量相等。求 $K_2Cr_2O_7$ 溶液对铁的滴定度。

23. 用 KIO_3 作基准物标定 $Na_2S_2O_3$ 溶液。称取 $0.1500gKIO_3$ 与过量 KI 作用，析出的 I_2 用 $Na_2S_2O_3$ 溶液滴定，用去 24.00mL。此 $Na_2S_2O_3$ 溶液的浓度为多少？每毫升相当多少克碘？

24. 分析铜矿试样 0.6000g，用去 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液 20.00mL。1mL $Na_2S_2O_3 \Leftrightarrow 0.004175g\ KBrO_3$。计算试样中含铜的百分率，以 Cu_2O 表示。

25. 测定某样品中丙酮的含量时，称取试样 0.1000g 于盛有 NaOH 溶液的碘量瓶中，振荡，准确加入 50.00mL $0.05000mol\cdot L^{-1}I_2$ 标准溶液，盖好。放置一定时间后，加 H_2SO_4，调节溶液呈微酸性，立即用 $0.1000mol\cdot L^{-1}Na_2S_2O_3$ 溶液滴定淀粉指示剂褪色，消耗 10.00mL。丙酮与碘的反应为：

$$CH_3COCH_3 + 3I_2 + 4NaOH = CH_3COONa + 3NaI + 3H_2O + CHI_3$$

求试样中丙酮的百分含量。

26. 用 I_2 溶液滴定辉锑矿中的锑，其反应为：

$$SbO_3^{3-} + I_2 + 2HCO_3^- = SbO_4^{3-} + 2I^- + 2CO_2\uparrow + H_2O$$

今用 20.00mL $0.02500mol\cdot L^{-1}$ 的 I_2 溶液恰能滴定 0.1000g 辉锑矿中的锑。求辉锑矿中 Sb_2S_3 的百分含量。

27. 某化工厂生产的试剂 $FeCl_3\cdot 6H_2O$，国家规定其二级品含量不少于 99.0%，三级品含量不少于 98.0%。现称取 0.5000g 试样，溶于水后，加浓 HCl 溶液 3mL 和 2g 的 KI，以 $0.1000mol\cdot L^{-1}Na_2S_2O_3$ 标准溶液 18.17mL 滴定至终点。试问试样属于哪一级？

28. 25.00mL 的 KI 溶液用稀盐酸及 10.00mL $0.05000mol\cdot L^{-1}KIO_3$ 溶液处理，煮沸以挥发除去释出的 I_2。冷却后，加入过量 KI 溶液使之与剩余的 KIO_3 反应。释出的 I_2 需用 11.14mL $0.1008mol\cdot L^{-1}$ $Na_2S_2O_3$ 溶液滴定。计算 KI 溶液的浓度。

第 8 章　电位分析法

8.1　概述

电位分析法是通过测定电池电动势以求得物质含量的方法，它包括直接电位法和电位滴定法。直接电位法是通过测量电池电动势来确定待测离子的活度的方法。电位滴定法是通过测量滴定过程中电池电动势的变化来确定滴定终点的滴定分析法。它们的主要依据是，一个电极反应的电极电势 φ 与其电对物质活度有一定的关系，这种关系可用 Nernst 方程表示为：

$$RX = OX + ne$$

$$\varphi = \varphi^{\ominus} + \frac{0.059}{n}\lg\frac{a_{OX}}{a_{RX}} \tag{8-1}$$

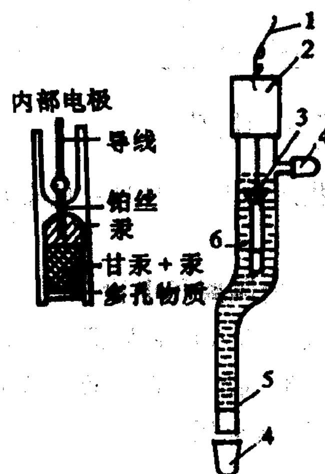
由于单一电极的电势是无法测量的，它必须要与另一支电极共同组成一个化学电池，即工作电池，由测量这个工作电池的电动势求得物质的量。这就是直接电位法的基本原则。这就意味着，在电位分析中，需要用一支电极的电极电势随待测离子活度不同而变化的电极（称为指示电极），与一支电极电势恒定的电极（称为参比电极）和待测溶液组成工作电池。参比电极和指示电极有很多种，以下将分别介绍。应当指出，某一电极是指示电极还是参比电极不是绝对的，在一定条件下可用作参比电极，在另一种情况下，又可用作指示电极。

8.1.1　参比电极

参比电极是测量电池电动势、计算电极电位的基准，因此要求它的电极电势恒定，重现性良好。标准氢电极（NHE）是最精确的参比电极，但是制作麻烦。在实际工作中常用其他比较容易制作的且电极电势恒定的电极作为参比电极。例如甘汞电极和银－氯化银电极。

1. 甘汞电极

甘汞电极是由金属汞和 Hg_2Cl_2 及 KCl 溶液组成的电极，其构造如图 8－1 所示。它由两个玻璃套管组成，内管中封接一根铂丝，铂丝插入纯汞中，纯汞下面为一层汞和甘汞（Hg_2Cl_2）的糊状物，其底为多孔烧结陶瓷；外



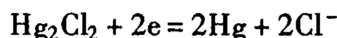
1－导线　2－绝缘体　3－内部电极
4－橡皮帽　5－多孔物质　6－饱和 KCl 溶液

图 8－1　甘汞电极

管中装入 KCl 饱和溶液(或一定浓度的 KCl 溶液),底部也是多孔的烧结陶瓷,(便于与外界通路)。甘汞电极可以写成:

$$Hg, Hg_2Cl_2 | KCl$$

其电极反应



$$Hg_2Cl_2 + 2e = 2Hg + 2Cl^-$$

电极电势

$$\varphi = \varphi^{\ominus} - \frac{0.059}{2} \lg a_{Cl^-}^2 \tag{8-2}$$

由式(8-2)可见,只要温度一定,甘汞电极的电极电势取决于 KCl 溶液中 Cl 离子的活度。当 Cl^- 活度一定时,电极的电极电势恒定。参见表 8-1。

表 8-1 不同 KCl 浓度时的甘汞电极的电极电势(25℃)

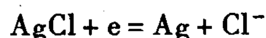
KCl 浓度($mol \cdot L^{-1}$)	0.1	1.0(NCE)	饱和(SCE)
电极电势(V)	+0.3365	+0.2828	+0.2438

2. 银-氯化银

银丝镀上一层 AgCl,浸在一定浓度的 KCl 溶液中,即构成银-氯化银电极(图 8-2)。其电极可写成:

$$Ag, AgCl | KCl$$

电极反应为:



$$AgCl + e = Ag + Cl^-$$

电极电势

$$\varphi = \varphi^{\ominus} - 0.059 \lg a_{Cl^-} \tag{8-3}$$

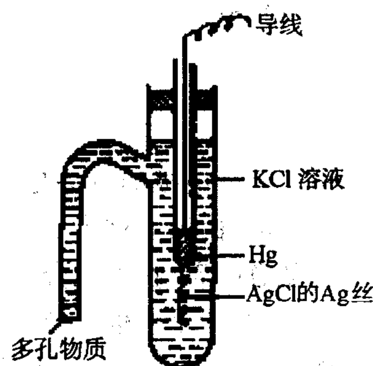


图 8-2 银-氯化银电极

KCl 溶液的浓度不同时,其电极电势值也不同,表 8-2 给出了不同 KCl 浓度时的电极电势值。

表 8-2 银-氯化银电极的电极电势(25℃)

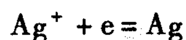
KCl 浓度($mol \cdot L^{-1}$)	0.1	1.0	饱和
电极电势(V)	+0.2880	+0.2223	+0.2000

8.1.2 指示电极

常用的指示电极主要是一些金属电极及近年发展起来的离子选择性电极。现分别介绍。

1. 金属-金属离子电极

将某些金属插入该金属离子的溶液中而组成的电极为金属-金属离子电数。其电极电势的变化能准确地反应溶液中金属离子活度的变化。例如将金属银浸在 $AgNO_3$ 溶液中构成的电极,其电极反应为:



$$Ag^+ + e = Ag$$

$$\varphi = \varphi^{\ominus} + 0.059 \lg a_{Ag^+}$$

电极电势与银离子活度有关。因此该电极不但可用来测定银离子活度,而且可用于滴定过程中由于沉淀或配位等反应而引起的银离子活度变化的电位滴定。组成这类电极

的金属有银、铜、汞等。

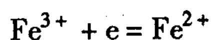
2. 金属－金属难溶盐电极

这类电极是由金属表面带有该金属难溶盐的涂层，浸在与其难溶盐有相同阴离子的溶液中组成的。如前述的甘汞电极、银－氯化银电极，其电极电势随溶液中难溶盐的阴离子活度而变化。此类电极不但能直接测量金属离子活度，而且还能测量不直接参与电子转移的难溶盐的阴离子活度，如 Ag－AgCl 电极用来测定 a_{Cl^-}。这类电极的电极电势稳定，重现性好，既作指示电极，更常用作参比电极。

3. 惰性金属电极

惰性金属电极一般由惰性材料如铂、金或石墨炭做成片或棒状，浸入含有均相和可逆的同一元素的两种不同氧化态的离子溶液中组成(称为零类电极或氧化还原电极)。

这类电极的电极电势与两种氧化态离子活度的比率有关，电极的作用只是协助电子的转移，电极本身不参与氧化还原反应。如将铂片插入 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的溶液中，其电极反应为：



$$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$$

$$\varphi = \varphi^{\ominus} + 0.059\lg \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}$$

对于含强还原剂如 Cr^{3+}、Ti^{3+} 和 V^{3+} 的溶液，不能使用铂电极，因为铂表面能催化这些还原剂对 H＋的还原作用，以致使电极的电极电势不反映溶液的组成变化。

4. 膜电极

膜电极与上述金属基电极的区别在于薄膜并不给出或得到电子，而是选择性地让一些离子渗透或离子交换，故又称为离子选择性电极。下面介绍几种常用的离子选择性电极。

(1) 玻璃电极

玻璃电极的结构如图 8－3 所示。它的主要部分是一个玻璃泡，泡的下半部是由 SiO_2 基质中加入 Na_2O 和少量的 CaO 经烧结而成的玻璃薄膜，膜厚约 30～100μm，泡内装有 pH 值一定的缓冲溶液(内参比溶液)，其中插入一支银－氯化银电极作内参比电极。内参比电极的电极电势是恒定的，与待测溶液的 pH 无关。玻璃膜电极之所以能测定溶液 pH，是由于玻璃膜产生的膜电位与待测溶液 pH 有关。

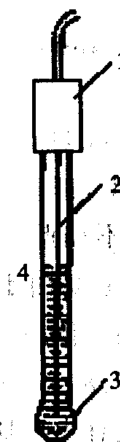
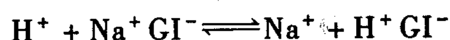


图 8－3　玻璃电极

玻璃电极在使用前必须浸泡(约一天)。浸泡时，玻璃表面形成一层水合硅胶层，玻璃膜外表面的 Na^+ 与水中质子发生如下的交换反应：



$$H^+ + Na^+GI^- \rightleftharpoons Na^+ + H^+GI^-$$

交换达平衡后，玻璃表面几乎全由硅酸(H^+GI^-)组成。从表面到硅胶层内部，H^+ 的数目逐渐减少。玻璃膜内表面也已发生上述过程而形成同样的水合硅胶层。如图 8－4 所示：

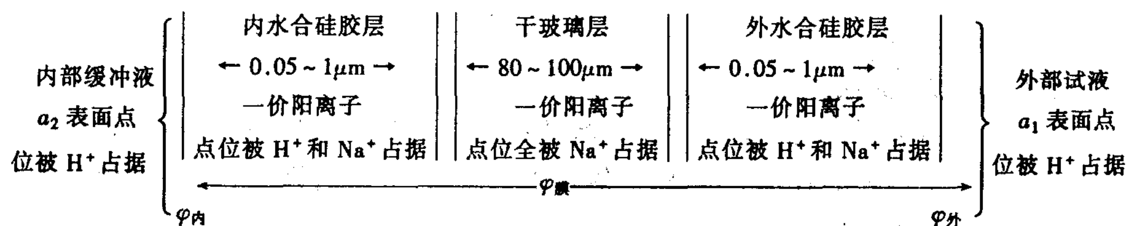
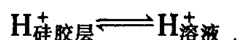


图 8-4 浸泡后的玻璃膜示意图

当浸泡好的玻璃电极浸入待测溶液中时，水合层与溶液接触，由于硅胶层表面 H^+ 与溶液中的 H^+ 活度不同，形成活度差，H^+ 便从活度大的向活度小的迁移，并建立如下平衡：



$$H^+_{硅胶层} \rightleftharpoons H^+_{溶液}$$

因而改变了胶－液两相界面的电荷分布，产生一定的相界电位。同理，在玻璃内侧胶－液两相界面间也存在相界电位。

由热力学可以证明，水合硅胶层与溶液的相界电位 $\varphi_{外}$ 和 $\varphi_{内}$ 可用下式表示（25℃）：

$$\varphi_{外} = k_1 + 0.059\lg\frac{a_1}{a_2'} \quad (8-4)$$

$$\varphi_{内} = k_2 + 0.059\lg\frac{a_2}{a_1'} \quad (8-5)$$

式中：a_1、a_2 分别表示外部溶液和内参比溶液的 H^+ 活度；a_1'、a_2' 分别表示外、内水合硅胶层表面的 H^+ 活度；k_1、k_2 分别为由外、内膜表面性质决定的常数。

由于玻璃内外膜表面性质基本相同，所以 $k_1 = k_2$，又因水合硅胶层表面的 Na^+ 都被 H^+ 所代替，故 $a'_1 = a'_2$。因此玻璃膜内外侧之间的电位差为：

$$\varphi_{膜} = \varphi_{外} - \varphi_{内} = 0.059\lg\frac{a_1}{a_2} \quad (8-6)$$

由于内参比溶液 H^+ 活度 a_2 是一定值，故得：

$$\varphi_{膜} = K + 0.059\lg a_1 = K - 0.059pH_{试} \quad (8-7)$$

式(8-7)说明：在一定温度下玻璃电极的膜电位 $\varphi_{膜}$ 与试液的 pH 成直线关系。式中 K 值由每支玻璃电极本身的性质所决定。从式(8-6)可见，当 $a_1 = a_2$ 时，$\varphi_{膜}$ 应为零，但实际并不如此，而是存在一定的电位(1~30mV)，这种电位差称为不对称电位，用 $\varphi_{不对称}$ 表示。它是由于内外两个表面的状况不同，如含钠量、张力以及机械和化学损伤等不同而产生的。但玻璃电极经长时间浸泡，不对称电位可达到最小而有一稳定值，因此，可以合并到式(8-7)K 值之中。

玻璃电极有内参比电极，如 Ag－AgCl 电极，因此，整个玻璃电极的电势应是内参比电极与膜电位之和，即

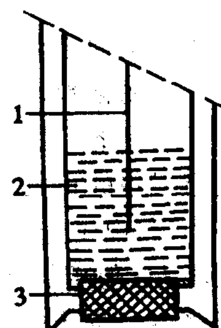
$$\varphi_{玻璃} = \varphi_{AgCl_2/Ag} + \varphi_{膜}$$

用玻璃电极测定 pH 值的优点是，不受溶液中氧化剂和还原剂的影响，能在胶体溶液和有色溶液中应用。其缺点是本身具有很高的电阻，电阻随温度变化，故一般只能在 5℃~60℃使用，在酸度过大(pH < 1)和碱度过高(pH > 9)的溶液中时，会产生 pH 测定误差。

在 $pH<1$ 的溶液中，测得值偏高，这种误差称为“酸差”。目前产生“酸查”的原因尚不清楚。$pH>9$ 的溶液中，由于 H^+ 浓度太小，其他阳离子和界面间可能进行交换而使测得值偏低，尤其是 Na^+ 的干扰显著，这种误差称为“碱差”或“钠差”。有一种锂玻璃电极仅在 $pH>13$ 时才产生碱差。

(2) 单晶膜电极

单晶膜电极薄膜是由难溶盐的单晶薄片制成。如测氟用的氟离子选择性电极，是将氟化镧（LaF_3）单晶体的薄膜封在塑料管一端，管内装有 $0.1mol\cdot L^{-1}$ 的 NaF 和 $0.1mol\cdot L^{-1}$ 的 NaCl 溶液，以 Ag－AgCl 电极作内参比电极，即构成 F^- 离子选择性电极。如图 8－5 所示。



1－Ag－AgCl 内参比电极
2－内参比溶液 NaF，NaCl
3－氟化镧单晶膜
图 8－5　氟离子选择性电极

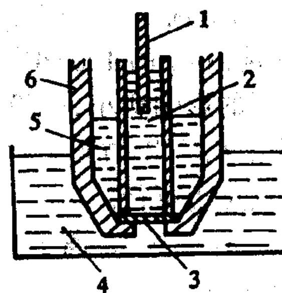
(3) 多晶膜电极

这类电极的薄膜是由难溶盐的沉淀粉末如，AgCl、AgBr、AgI、Ag_2S 等在高压下压制而成，其中 Ag^+ 起传递电荷的作用。

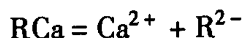
为了增加卤化银电极的导电性和机械强度，减少对光的敏感性，常在卤化银中掺入硫化银，用此法可制得对 Cl^-、Br^-、I^- 及 S^{2-} 有响应的膜电极。也可用硫化银作为基体，掺入适当的金属硫化物，如 CuS 制成 Cu^{2+} 离子选择性电极薄膜。

4) 液态膜电极

电极薄膜是由待测离子的盐类、螯合物等溶解在不与水混溶的有机溶剂中，使这种有机溶液渗入惰性多孔物质而制成。Ca^{2+} 电极是这类电极的代表。它的构造如图 8－6 所示。电极内装有两种溶液，一种是内参比溶液（$0.1mol\cdot L^{-1}$ 的 $CaCl_2$ 水溶液），其中插入内参比电极 Ag－AgCl 电极；另一种是液体离子交换剂，它是一种水不溶的非水溶液，即 $0.1mol\cdot L^{-1}$ 二癸基磷酸钙的苯基磷酸二辛酯溶液，底部用多孔性膜材料如纤维素渗析管与试液隔开，这种多孔性膜是疏水性的，仅支持离子交换剂液体形成一层薄膜。它是电极的敏感膜。在薄膜两面的界面发生如下的离子交换反应：



1－内参比电极　2－内参比液　3－多孔固态膜　4－试液　5－液体离子交换剂　6－壁
图 8－6　液态膜离子敏感电极



$$RCa = Ca^{2+} + R^{2-}$$

有机相　水相　有机相

进而产生膜电位（这与玻璃膜产生的电位相似）。

除上面介绍的几种离子选择性电极外，还有气敏电极、酶电极、中性载体膜电极等离子选择性电极，在此不再一一介绍。

8.1.3 离子选择性电极的膜电位及其选择性的估量

虽然离子选择性电极有多种,但它们用于电位分析主要是因为其膜电位与待测离子活度之间有定量的关系。

$$\varphi_{膜} = K \pm \frac{2.303RT}{nF}\lg a_{试} \tag{8-8}$$

这个关系类似于电对的电极电势,在一定的工作范围内,也符合 Nernst 方程。不同的电极有不同的常数 K 值,它与薄膜表面特征及内参比液有关。式(8-8)说明了膜电位与待测离子活度的对数成线性关系。这是用离子选择性电极测离子活度的理论基础。使用时应注意式中的正负号。正号表示测定的是阳离子,负号表示测定的是阴离子。

应该指出,离子选择性电极不仅对待测离子有响应,有时对共存的其他离子也能产生电位。如测 pH 值用的玻璃电极,除对 H^+ 有响应外,对 Na^+ 也能产生响应,只是程度不同而已。若将 Na^+ 离子的影响考虑到膜电位公式去,则膜电位可表示为:

$$\varphi_{膜} = K + 0.059\lg(a_{H^+} + a_{Na^+}K_{H^+,Na^+}) \tag{8-9}$$

对一般离子选择性电极,如待测离子 i 的电荷为 n,干扰离子 j 的电荷为 m,则考虑了干扰离子的影响后,膜电位的一般式为:

$$\varphi_{膜} = K \pm \frac{0.059}{n}\lg[(a_i + K_{ij}(a_j))^{n/m}] \tag{8-10}$$

对阳离子响应的电极,K 后一项取正值,对阴离子响应的电极,K 后一项取负值。式中 K_{ij}称为电位选择系数,通常 $K_{ij} < 1$,其意义为在实验条件相同时,产生相同电位的待测离子活度 a_1 与干扰离子活度 a_j 的比值,即 $K_{ij} = a_i/a_j$。例如 $K_{ij} = 0.01$,表明当某溶液的 a_j 为另一溶液 a_1 的 100 倍时,这两个溶液产生相等的膜电位。显然,K_{ij}愈小,干扰离子对待测离子的影响愈小,电极的选择性愈高。所以 K_{ij}的大小是离子选择性电极好差的标志。利用 K_{ij}可以估算某种干扰离子在测定中所造成的误差,判断某种干扰离子存在下测定方法是否可行。

[例 8-1] 有一 NO_3^- 离子选择性电极,对 SO_4^{2-} 的电位选择性系数 $K_{NO_3^-,SO_4^{2-}} = 4.1 \times 10^{-5}$。用此电极在 $1.0 mol \cdot L^{-1}$的 H_2SO_4 介质中测定 NO_3^-,测得 $\alpha_{NO_3^-}$ 为 $8.2 \times 10^{-4} mol \cdot L^{-1}$。问 SO_4^{2-} 引起的测量误差是多少?

解: $\%测量误差 = \frac{K_{ij}(a_j)^{n/m}}{a_i} \times 100 = \frac{4.1 \times 10^{-5} \times (1.0)^{1/2}}{8.2 \times 10^{-4}} \times 100 = 5.0$

即 SO_4^{2-} 引起的测量误差为 5.0%

8.2 直接电位法

直接电位法是通过测量工作电池的电动势来确定待测离子活度的方法。

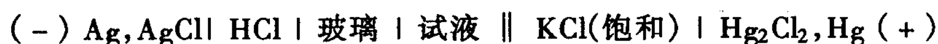
8.2.1 pH 的电位测定

1.pH 的定义及测定基本原理

用电位法测得的 H^{-1}实际上是 H^+ 的活度而不是浓度。因此 pH 被重新定义为:pH

$= -\lg a_{H^+}$。

测定溶液的 pH 常用玻璃电极作指示电极，甘汞电极作参比电极，与待测溶液组成工作电池，如图 8－7。此电池可用下式表示：



$(-)\ Ag, AgCl \mid HCl \mid 玻璃 \mid 试液 \parallel KCl(饱和) \mid Hg_2Cl_2, Hg\ (+)$

$\varphi_{膜}$　　φ_L

|←— 玻璃电极 —→|　|←— 甘汞电极 —→|

$\varphi_{玻璃} = \varphi_{AgCl/Ag} + \varphi_{膜}$　　　$\varphi_L + \varphi_{Hg_2Cl_2/Hg}$

φ_L 是液体接界电位，它是在两种浓度不同或组成不同的溶液接触时，由于正负离子扩散速度不同而产生的接界电位差。在实际测试中，由于使用了盐桥，使液体接界电位减到很小，一般为 1～2mV，在一定条件下 φ_L 是一个常数。上述电池的电动势为：

$$E = \varphi_{Hg_2Cl_2/Hg} + \varphi_L - \varphi_{玻璃} = \varphi_{Hg_2Cl_2/Hg} + \varphi_L - \varphi_{AgCl/Ag} - \varphi_{膜}$$

由式(8－7)知，$\varphi_{膜} = K - 0.059pH_{试}$，代入上式得：

$$E = \varphi_{Hg_2Cl_2/Hg} + \varphi_L - \varphi_{AgCl/Ag} - K + 0.059pH_{试} \tag{8-11}$$

式(8－11)中，$\varphi_{Hg_2Cl_2/Hg}$，$\varphi_{AgCl/Ag}$，φ_L和 K 在一定条件下都是常数，将其合并为常数 K'，于是上式变为：

$$E = K' + 0.059pH \tag{8-12}$$

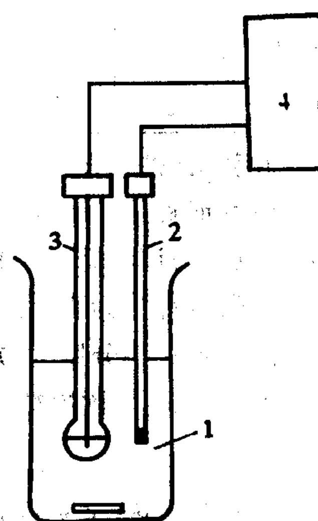
由式(8－12)可知，待测电池的电动势与试液的 pH 成直线关系。若常数 K'为已知，则通过测量电池的电动势 E 可直接计算出试液的 pH 值，但 K'包括很多内容，要测定它并不是一件容易的事。所以在实际工作中，常用两点法进行测量。即首先配制一种与待测试液的 pH 值相似的 pH 标准溶液，在同样条件下分别测定由试液(x)和 pH 标准溶液(s)各自组成的两个工作电池的电动势得：

$$E_x = K'_x + \frac{2.303RT}{F}pH_x$$

$$E_s = K'_s + \frac{2.303RT}{F}pH_s$$

若测量的条件相同，则 K'_x 与 K'_s 近似相等，上列两式相减得：

$$pH_x = pH_s + \frac{E_x - E_s}{2.303RT/F} \tag{8-13}$$



1－试液杯　2－甘汞电极
3－玻璃电极　4－电位差计
图 8－7　pH 测量装置示意图

因为 pH_s 为已确定的数值，故通过测量 E_x 和 E_s 的值就可算得试液的 pH 值。也就是说，以标准缓冲溶液的 pH_s 为基准，通过比较 E_x 和 E_s 的值可求出 pH_x。这就是按实际操作方式对水溶液的 pH 值所给的实用定义。

式(8－13)是在假定 $K'_x = K'_s$ 的条件下得出的，但在实际工作中 K'常有变化，故给测定带来误差。为了尽量减小测量误差，常选用与待测试液 pH 相近的标准溶液，在实验过程中应尽可能使溶液的温度保持恒定。因为标准缓冲溶液是 pH 测定的基准，所以标

准缓冲溶液的配制及其 pH 值的确定是非常重要的。我国标准计量局颁布了六种 pH 值标准缓冲溶液及其在 0℃ ~ 95℃的 pH_s 值，如表 8 - 3 所示。

表 8 - 3　pH 值基准缓冲溶液标准 pH 值

温度 t℃	四草酸氢钾 0.05mol·L^{-1}	饱和酒石酸氢钾 0.034mol·L^{-1}	邻苯二甲酸氢钾 0.05mol·L^{-1}	0.025mol·L^{-1} $KH_2PO_4^+$ 0.025mol·L^{-1} Na_2HPO_4	硼砂 0.01mol·L^{-1}	饱和 $Ca(OH)_2$
0	1.668		4.006	6.981	9.458	13.416
5	1.669		3.999	6.949	9.391	13.210
10	1.670		3.998	6.923	9.332	13.011
15	1.672		3.999	6.900	9.276	12.820
20	1.675		4.002	6.881	9.225	12.637
25	1.679	3.559	4.008	6.865	9.180	12.460
30	1.684	3.551	4.015	6.853	9.139	12.292
35	1.688	3.547	4.019	6.844	9.105	12.130
40	1.694	3.547	4.025	6.838	9.065	11.975
50	1.707	3.555	4.060	6.833	9.011	11.697
60	1.723	3.573	4.091	6.836	9.962	11.426

2. 测定 pH 的仪器——酸度计

酸度计（或称 pH 计）是根据两点法测定原理设计制造的仪器，它由电极和电计两部分组成。电极与试液组成工作电池，电池的电动势用电计测量。按照测量电池电动势的方式不同，酸度计分为直读式或补偿式两种类型。国产 25 型及 pHS - 2 型酸度计属直读式酸度计，前者最小分度为 0.1pH，后者为 0.02pH。近年来生产的 pHS - 10 型、pHS - 300 型、pHS - 400 型读数精度为 0.001pH，测量结果用数字显示，并可配记录仪及微机联用。

8.2.2　测定离子活度的方法

1. 标准曲线法

首先需配制一系列含有不同浓度的待测离子的标准溶液，在其中加入一定量的 TISAB 溶液，并分别与指示电极和参比电极组成工作电池，测出各个电动势 E，然后以测得的 E 与相应的值绘制标准曲线。在同样条件下测定待测溶液的 E_x 值，再从标准曲线上查出相应的 c_x 值。如图 8 - 8 所示。

由于膜电位依赖于离子活度而不是浓度：

$$\varphi_{膜} = K + \frac{0.059}{n}\lg a_i$$

只有当离子活度系数不变时，膜电位才与浓度的对数值成直线关系。

$$\varphi_{膜} = K + \frac{0.059}{n}\lg\gamma_i c_i = K' + \frac{0.059}{n}\lg c_i \tag{8-14}$$

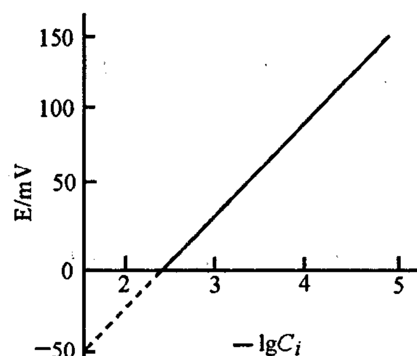


图 8-8 标准曲线

式(8-14)中，K'是在一定的离子强度下新的常数。所以必须把离子强度较大的溶液加到标准溶液和待测试液中，使溶液的离子强度固定，从而使离子活度系数不变，因此可用来测定离子的浓度。测定 F^- 的浓度时，常用的 TISAB 溶液为 NaCl($1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、HAc ($0.25\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、NaAc($0.75\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)及柠檬酸钠($0.001\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)，它可以维持溶液有较大而稳定的离子强度和适宜的 pH，其中柠檬酸钠用以掩蔽 Fe^{3+}、Al^{3+}。

2. 标准加入法

设某一试液待测离子浓度为 c_x，体积为 V_0，测得工作电池电动势为 E_1，则

$$E_1 = K' + \frac{0.059}{n}\lg x_1\gamma_1 c_x \tag{8-15}$$

式中：γ_1 是活度系数，x_1 是游离离子的分数。然后在试液中准确加入一小体积 V_s(约为试液体积的 1/100)的待测离子的标准溶液(浓度为 c_s，此处 c_s 约为 c_x 的 100 倍)，测得其电动势为 E_2，则

$$E_2 = K' + \frac{0.059}{n}\lg(x_2\gamma_2 c_x + x_2\gamma_2\Delta c) \tag{8-16}$$

式中 Δc 是加入标准溶液后试液浓度的增加量。

$$\Delta c = \frac{V_s c_s}{V_0}$$

式(8-16)中：γ_1 和 x_2 分别为加入标准溶液后的活度系数和游离离子的分数。由于 $V_s \leqslant V_0$，试液的活度系数可认为恒定，假定 $x_1 \approx x_2$，则

$$E_2 - E_1 = \frac{0.059}{n}\lg(1 + \frac{\Delta c}{c_x}) \tag{8-17}$$

令 $\Delta E = E_2 - E_1$，$\frac{0.059}{n} = s$，则式(8-17)为：

$$\Delta E = s\lg(1 + \frac{\Delta c}{c_x})$$

即

$$c_x = \Delta c(10^{\Delta E/s} - 1)^{-1} \tag{8-18}$$

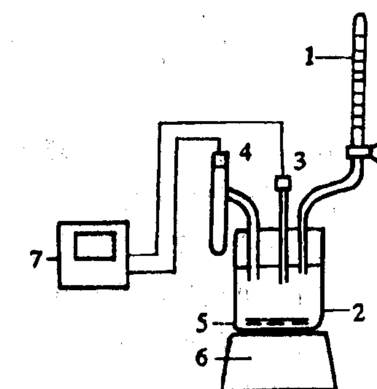
此法的优点是仅需一种标准溶液，操作简单快速，适用于组成比较复杂、份数较少的试样。注意加入标准溶液后离子强度无显著变化，否则会引入误差。

8.3 电位滴定法

电位滴定法是基于滴定过程中电位的变化来确定终点的方法。因此,对于滴定突跃不明显,或试液有色、浑浊,用指标剂指示终点有困难。可以采用电位滴定法。

8.3.1 电位滴定的仪器装置

进行电位滴定时,应在待测溶液中插入一支参比电极(一般为 SCE)和一支指示电极组成工作电池。测量电动势可以用电位计,也可以用直流毫伏计。其仪器装置如图 8-9 所示。



1-滴定管 2-滴定池 3-指示电极
4-参比电极 5-磁搅拌子
6-电磁搅拌器 7-电位差计

图 8-9 电位滴定用基本仪器装置

在滴定过程中,每加一次滴定剂,就测量一次电动势,直到超过化学计量点为止。这样就得到一系列的滴定剂用量(V)和相应的电动势(E)数值。表 8-4 是用 0.1imol·L^{-1} 的 $AgNO_3$ 溶液滴定氯离子溶液时得到的数据。指示电极是银电极,参比电极是 SCE。

表 8-4 0·1mol·$L^{-1}$$AgNO_3$ 溶液滴定 NaCI 溶液

加入 $AgNO_3$ 的体积(mL)	E (V)	ΔE/ΔV (V/mL)	$\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2}$	加入 $AgNO_3$ 的体积(mL)	E (V)	ΔE/ΔV (V/mL)	$\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2}$
5.0	0.062	0.002		24.20	0.194	0.39	2.8
15.0	0.085	0.004		24.30	0.233	0.83	4.4
20.0	0.107	0.008		24.40	0.316	0.24	-5.9
22.0	0.123	0.015		24.50	0.340	0.11	-1.3
23.0	0.138	0.016		24.60	0.351	0.07	-0.4
23.50	0.146	0.050		24.70	0.358	0.050	
23.80	0.161	0.065		25.00	0.373	0.024	
24.00	0.174	0.09		25.50	0.385		
24.10	0.183	0.11					

8.3.2 电位滴定终点的确定方法

1. 作图法

(1) E-V 曲线法

用表 8-4 数据绘制 E-V 曲线,如图 8-10 所示。作两条与滴定曲线成 45°角相切的平行直线,再作这两条直线的平行等分线,则等分线与滴定曲线的交点称拐点。此拐点对应的体积即为滴定至终点时所需的 $AgNO_3$ 体积。

(2) ΔE/ΔV－V 曲线

ΔE/ΔV 代表 E 的变化值与相对应的加入滴定剂体积的增量(ΔV)的比，它是$\frac{dE}{dV}$的估计值。例如，在 24.10mL 和 24.20mL 之间：

$$\frac{\Delta E}{\Delta V}=\frac{0.194-0.183}{24.20-24.10}=0.11$$

用表 8－4 数据绘制 ΔE/ΔV－V 曲线，如图 8－11 所示。曲线的最高点对应于滴定终点所需的体积。曲线的一部分是用外延法绘出的。

2．计算法

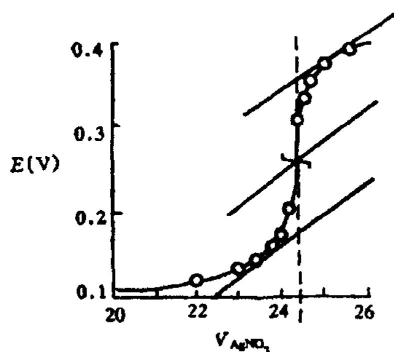


图 8－10　E－V 曲线

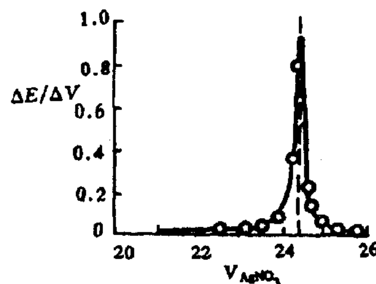


图 8－11　$\frac{\Delta E}{\Delta V}$－V 曲线

计算法也称二级微商法，这种方法基于 ΔE/ΔV－V 曲线的最高点正是二级微商$\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2}$等于零处。可以通过绘制二级微商曲线图或通过计算求得终点。计算法更为简单，例如：

对应于 24.30mL

$$\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2}=\frac{(\frac{\Delta E}{\Delta V})^2-(\frac{\Delta E}{\Delta V})^1}{\Delta V}=\frac{0.83-0.39}{24.35-24.25}=+4.4$$

对应于 24.40mL

$$\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2}=\frac{0.24-0.83}{24.45-24.35}=-5.9$$

用内插法算出对应于$\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2}$等于零的体积：

$$V=24.30+0.10\times\frac{4.4}{4.4+5.9}=24.34\text{mL}$$

3．直线法

直线法的基本原则是：根据滴定溶液中存在的各种化学平衡关系，导出一定的数学函数关系式，再用图解法求得滴定反应的等物质的量反应之体积 $V_{等}$。

直线法在各类电位滴定中均可使用，尤其在滴定得不到敏锐的拐点或对称滴定曲线时应用更有其优点。直线法只需在整个滴定过程中测定少数几点，能按计算式计算作出直线就可以了，这使测定操作大大简化了。现以 NaOH 溶液滴定很弱的硼酸($K_a=5.7\times10^{-10}$)为例(此滴定反应一般在滴定分析不能应用，为什么?)，说明直线法确定终点的方

法。

滴定反应：

$$NaOH + H_3BO_3 = NaH_2BO_3 + H_2O$$

根据化学平衡理论，可以列出如下5个平衡等式：

① $\dfrac{[H_3BO_3]}{[H^+][H_2BO_3^-]} = K^{\ominus} = \dfrac{1}{K_a^{\ominus}}$

② $[H_3BO_3] + [H_2BO_3^-] = c_{酸} V_0/(V_0 + V)$

③ $[H_2BO_3^-] + [OH^-] = [H^+] + [Na^+]$

④ $[Na^+] = c_{碱} V/(V_0 + V)$

⑤ $c_{酸} V = c_{碱} V_{等}$

根据5个等式，可推导出：

$$V_{等} - V = [H^+]VK^{\ominus} + \left([H^+] - \frac{K_w^{\ominus}}{[H^+]}\right)(1 + [H^+]K^{\ominus})\frac{(V_0 + V)}{c_{碱}} \qquad (8-19)$$

式中：$V_{等}$ 为化学计量点时消耗滴定剂的毫升数；V_0 为被滴定物溶液初始体积(mL)；V 为加入滴定剂的毫升数；$c_{碱}$ 为滴定剂的浓度；$K_w^{\ominus}$ 为水的离子积常数；$K^{\ominus}$为被滴定物的稳定常数；$[H^-]$溶液中氢离子的活度(由pH计测出)。

吸取 $c_{酸}$ 为 $0.1000mol \cdot L^{-1}$ 的 H_3BO_3 溶液 25.00mL(V_0)，加适量的 KNO_3 溶液(控制溶液的离子强度约0.1)，准确稀释至100.0mL后，用 $c_{碱}$ 为 $0.1026mol \cdot L^{-1}$ 的不含 Na_2CO_3 的NaOH溶液(V)进行电位滴定，滴定数据及计算结果列入表8-5。

表8-5　NaOH溶液滴定 H_3BO_3 溶液

滴定用NaOH体积V(mL)	0.50	1.00	1.25	1.50	1.75
测得pH值(由pH计)	3.81	9.20	9.36	9.49	9.62
由式(8-19)得($V_{等}-V$)值	1.08	0.85	0.73	0.62	0.54
滴定用NaOH体积V(mL)	2.00	2.25	3.00	3.50	4.00
测得pH值(由pH计)	9.79	9.97	10.77	11.16	11.34
由式(8-19)得($V_{等}-V$)值	0.38	0.24	0.59	1.5	2.2

再用 $V_{等}-V$ 作纵坐标，V 作横坐标绘图，如图8-12所示。由图查得化学计量点 $V_{等} = 25.2mL$

$$c_{酸} = \frac{25.2 \times 0.1026}{25.00} = 0.1034(mol \cdot L^{-1})$$

8.4 电位分析法在包装、印刷业中的应用

电位分析法的应用非常广泛。离子选择性电极不仅用于直接法测定，也广泛应用于电位滴定法中，从而扩大了电位滴定应用的范围。它不仅能应用于各种类型的滴定分析，而且对测定一些化学常数如酸碱的电离常数、配合物的稳定常数、条件电极电势等均有重要意义。它的最大优点是不经分离物质就可以直接进行测定，特别是适用于有色或浑浊溶液的测定，对于不透明溶液或某些粘稠液也可以直接测定。这对包装、印刷工业使用胶

粘剂、防腐剂、有机工业原料等控制 pH 值技术指标十分重要。

8.4.1 淀粉胶粘剂 pH 值测定

(1) 适用范围

本方法适用于各种胶粘剂的水溶液的 pH 值测定。

(2) 工作电池

将玻璃电极(指示电极)和饱和甘汞电极(参比电极)插入待测溶液中组成工作电池。其测量装置如图 8-12所示。

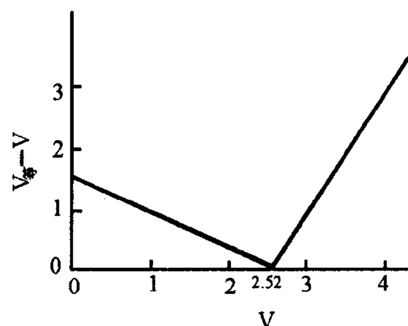


图 8-12 $(V_{等}-V)-V$ 图

(3) 溶液配制

① 被测溶液的配制

称取淀粉胶粘剂 10g(准确至 0.001g)置于 500mL 烧杯中,加入 300mL 蒸馏水,盖上表面皿,在电热板上加热,微沸 5 分钟,取下烧杯,冷至室温(平行三份)。

② 标准缓冲溶液的配制

由于淀粉胶粘剂 pH 值为 10 左右,故标准缓冲溶液的 pH 值应与之接近,即其(参照表 8-3)pH = 9.22,溶液温度为 20℃。

称取一级纯硼砂 0.3814g 溶于除去 CO_2 的蒸馏水中,稀至 100mL 的容量瓶,摇匀。

(4) 测定步骤

按照实验仪器说明书安装调试仪器后,将电极插入标准缓冲溶液小烧杯中(烧杯和电极均用该标准缓冲溶液洗 2~3 次)。转动定位调节器,使指针(或数显值)恰好在 pH = 9.22值上(叫定位)。注意定位调节器不能再动。

取出电极,用蒸馏水洗净,再用被测液洗 2~3 次,将电极插入被测液中。指针所指的刻度(或数显值)即为被测溶液的 pH 值。用同样的方法测另外两份被测溶液,取平均值即为该淀粉胶粘剂的 pH 值。

8.4.2 有机物质中酸碱的电位滴定

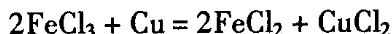
一般酸碱滴定都可使用电位滴定法。滴定中常用玻璃电极、锑电极等作指示电极,用甘汞电极作参比电极。

如测定润滑剂、防腐剂、有机工业原料等有机物质中游离酸或化合物酸时,因这些有机物质不溶于水,所以必须将它们溶于有机溶剂中,再以氢氧化钾的酒精溶液来进行电位滴定。

又如在醋酸介质中用 $HClO_4$ 溶液滴定吡啶;在乙醇介质中用 HCl 溶液滴定三乙醇胺;在乙二胺介质中可滴定苯酚及其他弱酸等。

8.4.3 三氯化铁腐蚀液的再生利用——电位自动控制

印刷电路板的蚀刻过程中将不需要的铜箔用腐蚀液溶解掉。常用三氯化铁腐蚀液,其反应如下:



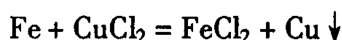
$$2FeCl_3 + Cu = 2FeCl_2 + CuCl_2$$

从上式可知，随着 Cu 的溶出，腐蚀液中 $FeCl_3$ 的浓度逐渐减少，致使腐蚀作用下降而不能再用。如果能除去废液中的 Cu^{2+}，并使 $FeCl_2$ 转变成 $FeCl_3$，则废液即可再生使用。

为此，将废液的处理分为两个步骤，第一步是回收金属铜；第二步是三氧化铁再生使用。

(1) 用置换法回收金属铜

将金属铁片放入废液中，控制一定的 pH 值，即可回收铜，反应如下：



$$Fe + CuCl_2 = FeCl_2 + Cu\downarrow$$

(2) 用氧化还原反应再生三氧化铁

为了不引入杂质，选用过氧化氢为氧化剂，其反应如下：

$$2FeCl_2 + H_2O_2 + 2HCl = 2FeCl_3 + 2H_2O$$

用电位滴定法控制 H_2O_2 的加入量。以铂电极为指示电极，甘汞电极为参比电极。我们知道，将铂电极浸入含有氧化还原体系的溶液时，其电极电势为：

$$\varphi = \varphi^{\ominus} + \frac{0.059}{n}\lg\frac{a_{OX}}{a_{RX}}$$

在氧化还原滴定中，化学计量点附近$\frac{a_{OX}}{a_{RX}}$发生急剧变化，使铂电极电势发生突跃，即电池的电动势发生突变以指示终点的到达。

用 H_2O_2 氧化废液中 $FeCl_2$ 的生产过程中，一般采用自动控制，自动控制是根据氧化还原反应终点电位突变实现的。

习　题

1. 简述 pH 玻璃电极的作用原理。

2. 试讨论膜电位、电极电势和电池电动势三者之间的关系。

3. 如何从氧化还原电位滴定实验数据计算氧化还原电对的条件电极电势？

4. 对于电池：玻璃电极|$H^+(a = x)$‖饱和甘汞电极。当溶液 pH = 4.00 时，电池电动势为 0.209V，若以三种未知 pH 值的溶液分别测定电池电动势为：(1) 0.322V；(2) 0.088V；(3) 0.017V。试计算这三种溶液的 pH 值各为多少。

5. 称 2.00g 一元酸 HA(相对分子质量为 120)溶于 50mL 水中，用 $0.200mol\cdot L^{-1}$NaOH 溶液滴定，用标准甘汞电极作正极，氢电极作负极，当酸中和一半时，测得电池电动势 $E = 0.58V$，完全中和时，$E = 0.8138V$。计算试样中 HA 的百分含量。

6. 在 $0.10mol\cdot L^{-1}FeSO_4$ 溶液中插入 Pt 电极和 SCE，25℃时测得 $E = 0.395V$，有多少 Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+}？

7. 20.00mL 浓度为 $0.1000mol\cdot L^{-1}$的 Fe^{2+} 溶液与 $1mol\cdot L^{-1}$的 H_2SO_4 溶液混合在一起。用 $0.1000mol\cdot L^{-1}$的 Ce^{4+} 溶液滴定，以 Pt 和 SCE 组成电池，测得电池的电动势为 0.65V。试问此时已滴入了多少毫升的铈离子溶液？

8. 设溶液中 $p^{Br} = 3$，$p^{Cl} = 1$，如用溴电极测定 Br^- 活度，将产生多大误差？已知电极的 $K_{Br^-,Cl^-} = 6\times10^{-3}$。

9. 在25℃时用标准加入法测定Cu^{2+}浓度，于100mL铜盐溶液中添加$0.1mol \cdot L^{-1}$的$Cu(NO_3)_2$溶液1mL，电动势增加4mV，求原溶液的总铜离子浓度。

10. 下列体系电位滴定至化学计量点时的电池电动势（用SCE作负极）为多少？

(1) 在$1mol \cdot L^{-1}$ HCl介质中，用Ce^{4+}滴定Sn^{2+}；

(2) 在$1mol \cdot L^{-1}$ H_2SO_4介质中，用Ce^{4+}滴定VO^{2+}。

11. 以SCE作正极，氟离子选择性电极作负极，放入$0.001mol \cdot L^{-1}$的氟离子溶液中，测得$E = -0.159V$。换用含氟离子试液，测得$E = -0.212V$。计算试液中氟离子浓度。

12. 思考下列问题：

(1) 指示电极和参比电极的主要作用是什么？

(2) 什么叫离子选择电极的电位选择系数？如何估量这种选择性。

(3) 单独一个电对的电极电势能否测定？要怎样才能测定？

(4) 如何从实验测得的E(mV)值计算出氧化还原电对的电极电势？

(5) 直接电位法的主要误差来源有哪些？应如何避免？

(6) 为什么一般说电位滴定法比直接电位法的误差小？

第9章 吸光光度法

9.1 吸光光度法原理

9.1.1 发射光谱与吸收光谱的概念

第一章已介绍，组成物质的分子、原子、电子等都各具有不连续的量子化能级。通常情况下，它们都分别处于最稳定的状态，即基态。当处于基态的某物质（分子或原子或电子等）接受（即吸收）了外界所施加的某一定能量（$h\nu$）后，由基态变为激发态，这个过程称为激发，也称为跃迁。处于激发态的物质是不稳定的，将在一个短暂的时间内（约 10^{-8} 秒）辐射出能量（$h\nu$）又回到原来的能级上（即基态）。这个过程称为辐射。

基态和激发态是物质量子化能态（量子力学）的一种表示方法。不同条件下的物质有不同的基态和激发态。图9－1是物质的能态示意图。物质由基态开始吸收不同的能量（$h\nu$）可以被激发到不同的激发态能级上。在分析化学中，我们只需知道两个能态之间的能量差是多少。

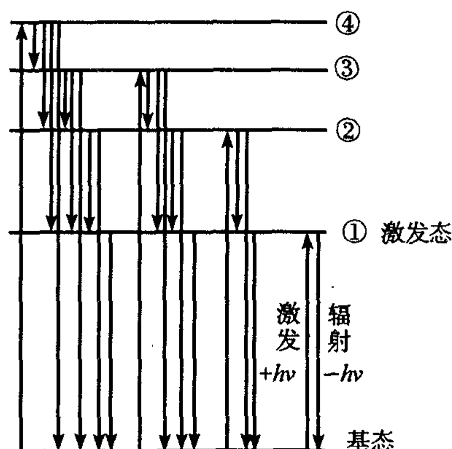


图9－1 能态示意图

组成物质的分子、原子、离子、电子等都各有不同的基态和激发态。所以，不同的物质吸收或辐射的能量都是不同的。吸收或辐射的能量为物质的基态和激发态两能级之间的差值，以 ΔE 表示，即

$$\Delta_E = E_{激} - E_{基} \qquad (9-1)$$

ΔE 愈大，吸收或辐射的能量也就愈大。

如果外界对物质所施加能量（$E = h\nu$）正好与该物质的基态到激发态的能量差（ΔE）相同，则该物质就吸收而被激发，不同时则不能为该物质吸收，这就是物质对外界能量的选择性吸收。所以，对于不同的物质用以激发的能量是不同的。

激发能通常以电能或光能为能源供给；辐射能一般以光的形式发射出来或以热量的形式辐射出来（使温度升高）。

辐射能以光的形式辐射出来时，辐射能与光波长的关系为：

$$\Delta E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \qquad (9-2)$$

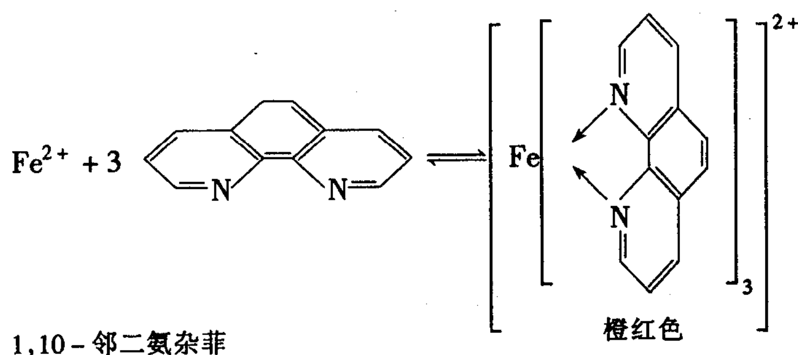
可见辐射能愈大，即辐射出来光波长愈短，频率愈大。处于激发态的物质有时并不一定一下子回到基态，而是一步一步地由能级高的激发态辐射出一定的能量（萤光）后回到

处于较低能级的激发态，最后回到基态。如图 9－1 所示。所以辐射能有时并不等于激发能。

基于物质对光的选择性吸收而建立的分析方法称为吸光光度法，包括比色法，可见分光光度法及紫外分光光度法等。本章讨论可见光区的吸光光度法。

许多物质有颜色，例如高锰酸钾的水溶液呈深紫色，硫酸铜的水溶液呈蓝色。这些有色溶液的深浅与这些物质的浓度有关，溶液愈浓，颜色愈深。因此可以用比较颜色的深浅来测定物质的浓度，这种测定方法就称为比色分析法。随着近代测试仪器的发展，目前已普遍地使用分光光度计进行比色分析。应用分光光度计的分析方法称为分光光度法。这种方法具有灵敏、准确、快、选择性好等特点。

例如，含铁量为 0.001% 的试样，若用滴定法测定，称量 1g 试样仅含铁 0.01mg，用 $1.6\times10^{-3}mol\cdot L^{-1}$ 的 $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液来滴定，仅需消耗 0.02mL 即到达终点。一般滴定管的读数误差为 0.02mL。显然，不能用滴定法测定上述试样中微量铁。但是如果将含 0.01mg 铁的试样在容量瓶中配成 50mL 溶液，在一定条件下，用 1，10－邻二氮杂菲显色，即生成如下的橙色 1，10－邻二氮杂菲亚铁配合物：



就可以用吸光光度法测定。

通常吸光光度法所测试液的浓度下限可达 $10^{-5}\sim10^{-6}mol\cdot L^{-1}$，因而适用于微量组分的测定。吸光光度法测定的相对误差约为 2%～5%，可满足微量组分测定对准确度的要求。另外，吸光光度法测定迅速，仪器操作简单，价格便宜，应用广泛，几乎所有的无机物和许多有机物质都能用此法进行测定。它还常用于化学平衡等的研究。因此吸光光度法对生产或科研都有极其重要的意义。

9.1.2 物质对光的选择吸收

可见光为人们所看到的光波，它是光波长为 400～800nm 波段的光波。可见光光度分析就是以可见光为激发能的一种光学分析方法。

当光束照射到物质上时，光与物质发生相互作用，于是产生反射、散射、吸收或透射，如图 9－2 所示。若被照射的为均匀溶液，则光的散射可以忽略。

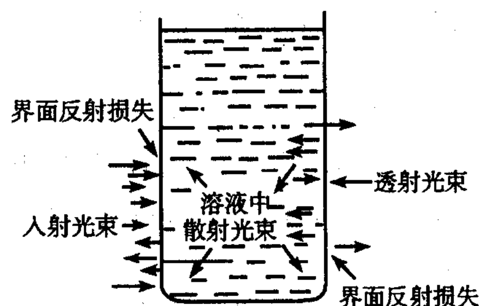


图 9－2 溶液对光的作用示意图

如一束日光(如太阳光或白炽灯光等)通过某一有色溶液时,一些波长的光被溶液吸收,另一些波长的光则透过。透射光(或反射光)刺激人眼而使人感受到颜色的存在。人眼能感觉到的光称可见光。在可见光区,不同波长的光呈现不同的颜色,因此溶液的颜色由透射光的波长所决定。由于透射光和吸收光也可组成白光,故称这两种光互为补色光,两种颜色互为补色。如硫酸铜溶液因吸收白光中的黄色光而呈现蓝色,黄色与蓝色即为互补色。表 9-1 列出了物质颜色与吸收光颜色的互补关系。

表 9-1　物质颜色与吸收光颜色的互补关系

物质颜色	吸收的光波	
	颜色	波长(mm)
黄绿	紫	400~450
黄	蓝	450~480
橙	绿蓝	480~490
红	蓝绿	490~500
紫红	绿	500~560
紫	黄绿	560~580
蓝	黄	580~600
绿蓝	橙	600~650
蓝绿	红	650~780

以上简单地说明了物质呈现的颜色是物质对不同波长的光选择性吸收的结果。下面简要说明吸收的本质。

当光照射到某物质或某溶液时,组成物质的分子、原子或离子与光子发生“碰撞”,光子的能量就转移到分子、原子或离子上,使这些粒子由最低能态(基态)跃迁到较高能态(激发态)。

$$\underset{(基态)}{M} + hv \longrightarrow \underset{(激发态)}{M^*} \qquad (9-3)$$

这个作用叫做物质对光的吸收。

分子、原子或离子具有不连续的量子化能级,仅当照射光光子的能量(hv)与被照射物质粒子的基态和激发态能量之差相当时才能发生吸收。不同的物质微粒由于结构不同而具有不同的量子化能级,其能量差也不相同。所以物质对光的吸收具有选择性。

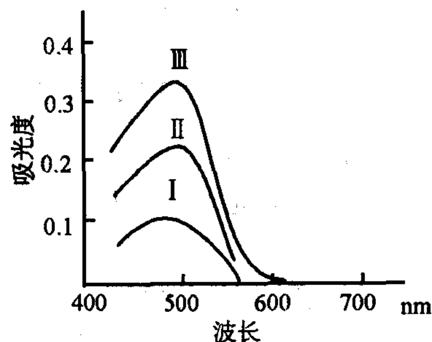


图 9-3　1,10-邻二氮菲亚铁溶液的吸收曲线

将不同波长的光通过某一固定浓度和厚度的有色溶液,测量每一波长下有色溶液对光的吸收程度(即吸光度),然后以

波长为横坐标、以吸光度为纵坐标作图,即可得一曲线。这种曲线描述了物质对不同波长光的吸收能力,称为吸收曲线(吸收光谱),如图 9-3 所示。

图中曲线Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ是 Fe^{2+} 含量分别为 0.0002,0.0004,0.0006($mg \cdot mL^{-1}$)的吸收曲线。由图 9-3 可知,1,10-邻二氮杂菲亚铁溶液对不同波长的光吸收情况不同。对 510nm 的绿色光吸收最多,有一吸收高峰,这个最高峰对应的波长就称为该物质的最大吸收波长,用 λ_{max} 表示。对波长 600nm 以上的橙红色光则几乎不吸收,完全透过,所以溶液呈现橙红色。这说明了物质呈色的原因及对光选择性吸收。不同的物质有不同的最大吸收波长,这是定性鉴定某些物质的理论依据。浓度不同,吸收的程度也不同。浓度大,吸收多,反之则少。对同一物质来讲,不管浓度如何变化,其最大吸收的波长不变。在一定的浓度范围内,物质对光的吸收程度与其浓度成正比,这是定量测定某些物质的理论基础。当定量测定物质时,在最大吸收波长处测定吸光度,则灵敏度最高。因此,吸收曲线是吸光光度法中选择测定波长的重要依据。

9.1.3 光的吸收基本定律

吸光光度法的定量依据是朗白-比耳定律。这个定律是由实验观察得到的。当一束平行的单色光通过液层厚度为 b 的有色均匀溶液时,由于溶质吸收了光能,透过光的强度就要减弱。1760 年,朗白(Lambert)通过实验发现,如果浓度不变,光的吸收程度与溶液的厚度 b 成正比,这个关系称为郎白定律,用下式表示:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = k_1 b \tag{9-4}$$

式中:I_0 为入射光强度;I 为透射光强度;A 为吸光度;b 为液层厚度(即光程长度);k_1 为比例常数。

1852 年比耳(Beer)研究了各种无机盐水溶液对红光的吸收后指出:光的吸收与光所遇到的吸光物质的数量有关。如果吸光物质溶于不吸光的溶剂中,则吸光度与吸光物质的浓度成正比。也就是说,当单色光通过液层厚度一定的有色溶液时,溶液的吸光度与溶液的浓度成正比,这个关系称为比耳定律,用下式表示:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = k_2 c \tag{9-5}$$

式中:c 为有色溶液浓度;k_2 为比例常数。

后来化学家们把朗白定律和比耳定律合并起来,称为朗白-比耳定律:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = abc \tag{9-6}$$

式中:比例常数 a 称为吸光系数;A 为无因次量;通常 b 以 cm 为单位。如果 c 以 $g \cdot L^{-1}$ 为单位,则 a 的单位为 $L \cdot g^{-1} \cdot cm^{-1}$。如果 c 以 $mol \cdot L^{-1}$ 为单位,则此时的吸光系数称为摩尔吸光系数,用符号 ε 表示,单位为 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$。于是式(9-6)为:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon bc \tag{9-7}$$

ε 是吸光物质在特定波长和溶液的情况下的一个特征常数,数值上等于 $1mol \cdot L^{-1}$ 吸光物质在 1cm 光程中的吸光度,是吸光物质吸光能力的量度。它可作为定性鉴定的参

数,也可用以估量定量方法的灵敏度。ε 值愈大,方法的灵敏度愈高。由实验结果计算 ε 时,常以被测物质的总浓度代替吸光物质的浓度,这样计算的 ε 值实际上是表观摩尔吸光系数(ε'),也称为条件摩尔吸光系数。ε 与 a 的关系为:

$$\varepsilon = Ma \tag{9-8}$$

式中 M 为物质的摩尔质量。

[例 9-1] 铁(Ⅱ)浓度为 $5.0\times10^{-4}g\cdot L^{-1}$的溶液,与 1,10-邻二氮杂菲反应生成橙红色配合物。在波长为 508nm、比色皿厚度 b 为 2cm 时,测得该配合物的吸光度 A = 0.19。计算 1,10-邻二氮杂菲亚铁的 a 及 ε。

解: 铁的相对原子质量为 55.85。根据比耳定律得:

$$a = \frac{A}{bc} = \frac{0.19}{2\times5.0\times10^{-14}} = 190L\cdot g^{-1}\cdot cm^{-1}$$

$$\varepsilon = 55.85\times190 = 1.1\times10^{4}L\cdot mol^{-1}\cdot cm^{-1}$$

式(9-6)和式(9-7)是朗白-比耳定律的数学表达式,其物理意义为:当一束平行单色光通过单一均匀的、非散射的吸光物质溶液时,溶液的吸光度与溶液浓度和液层厚度的乘积成正比。此定律不仅适用于溶液,也适用于其他均匀散射的吸光物质(气体或固体),是各类吸光光度法定量分析的依据。

在吸光度测量中,有时也用透光度 T 表示。透光度 T 是透射光强度 I 与入射光强度 I_0 之比,即 $T = I/I_0$

所以

$$A = \lg\frac{I_0}{I} = -\lg\frac{I}{I_0} = -\lg T$$

9.1.4 偏离比耳定律的原因

朗白-比耳定律是吸光光度法测定物质含量的理论根据。当波长和强度一定的入射光通过光程长度固定的有色溶液时,吸光度与溶液的浓度成正比。在固定液层厚度及入射光的波长和强度的情况下,测定一系列不同浓度标准溶液的吸光度,以吸光度为纵坐标、标准溶液浓度为横坐标作图,这时应得到一条通过原点的直线。该直线称为标准曲线或工作曲线。在相同条件下测得试液的吸光度,从工作曲线上就可查得试液的浓度,这就是标准曲线法。但在实际工作中,特别是在溶液浓度较高时,常出现标准曲线不成直线(如图 9-4 虚线所示)的现象。这种现象称为偏离比耳定律。若所用试液浓度在标准曲线弯曲部分,则根据吸光度计算试样浓度时将引起较大的误差。因此,有必要对偏离比耳定律的原因有所了解,以便对测定条件作适当的选择和控制。

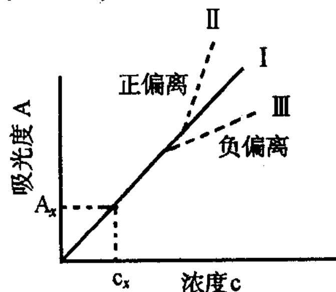


图 9-4 标准曲线图

引起偏离比耳定律的主要原因是:目前仪器不能提供真正的单色光(由同一波长的光子组成的光),以及吸光物质性质的改变,并不是由定律本身不严格引起的。

朗白-比耳定律的基本假设条件是入射光为单色光。但目前仪器所提供的入射光实际上是由波长范围较窄的光带组成的复合光。由于物质对不同波长光的吸收程度

不同，因而引起了对比耳定律的偏离。除此以外，朗白 - 比耳定律还假设吸收粒子是独立的，彼此之间无相互作用，因此稀溶液能很好地服从该定律。在高浓度时(通常 > 0.01mol·L^{-1})，由于吸光粒子间的平均距离减小，以致每个粒子都可影响其邻近粒于的电荷分布，这种相互作用可使它们的吸光能力发生改变。由于相互作用的程度与浓度有关，随浓度增大，吸光度与浓度间的关系偏离线性关系。所以一般认为比耳定律仅适用于稀溶液。

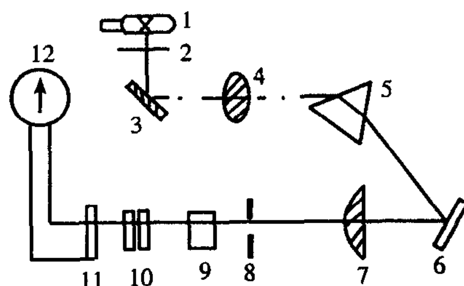
9.2 目视比色法及光度计的基本部件

9.2.1 目视比色法

目视比色法是用肉眼比较溶液颜色的深浅以测定物质含量的方法。常用的目视比色法是标准系列法。这种方法是使用一套由同种材料制成的大小形状相同的平底玻璃管(称比色管)，于管中分别加入一系列不同量的标准溶液和待测溶液，在实验条件相同的情况下，再加入等量的显色剂和其他试剂，稀释至一定刻度(比色管容量有 10，25，50，100mL 等几种)，然后从管口垂直向下观察，比较待测液与标准溶液颜色的深浅。若待测液与某一标准溶液颜色一致，则说明两者浓度相等；若待测液介于两标准溶液颜色之间，则取其算术平均值作为待测浓度。

目视比色法的主要缺点是准确度不高。另外，由于许多有色溶液颜色不稳定，标准系列不能久存，经常需在测定时配制，比较麻烦。虽然可用有色塑料、有色玻璃制成永久色阶，但由于它们的颜色与试液的颜色往往有差异，也需要进行校正。

尽管目视比色法存在上述缺点，但因其设备简单，操作简便，又不要求有色溶液严格服从比耳定律，因而它广泛应用于准确度要求不高的常规分析中。



1 - 光源　2 - 进光狭缝　3、6 - 反射镜　4、7 - 透镜　5 - 棱镜　8 - 出光狭缝
9 - 比色皿　10 - 光数调节器　11 - 硒光电池　12 - 检流计

图 9 - 5　72 型吸光光度计光学系统图

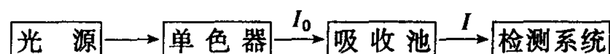
9.2.2 光度计的基本部件

通常，将使用光电比色计测定溶液的吸光度以进行定量分析的方法称为光电比色计。将使用分光光度计进行测定的方法称为分光光度法。两种方法的测定原理是相同的，不同之处仅在于获得单色光的方法不同，前者采用滤光片，后者采用棱镜或光栅等单色器。

由于两者均基于吸光度的测定，所以它们统称为光度分析法。

目前普遍使用国产 72 型分光光计进行吸光度测量。图 9－5 为 72 型仪器的光路示意图。

尽管光度计的种类、型号繁多，但它们都是由下列四个基本部件组成的。



(1) 光源

对于光源，要求光源发出所需波长范围内的连续光谱具有足够的光强度，并在一定的时间内保持稳定。

在可见光区测量时常使用钨丝灯为光源。钨丝加热到白炽时，发出波长约为 320～2500nm 的连续光谱。由于电源电压的微小波动会引起钨灯光强的很大变化，因此为了稳定光强必须要稳定电源，一般光源灯都配有电源稳压器。

在近紫外区测定时常采用氢灯或氘灯产生 180～375nm 的连续光谱作为光源。

(2) 单色器

单色器是将光源发出的连续光谱分解为单色光的装置。单色器由棱镜或光栅等色散元件及狭缝和透镜等组成。此外，常用的滤光片也起单色器的作用。

1) 滤光片

常用的滤光片由有色玻璃片制成，只允许和它颜色相同的光通过，得到的是近似的单色光。当使用有滤光片的仪器进行光度测量时，正确选用滤光片是很重要的，它影响到测定的灵敏度和准确度。选择的原则是：滤光片最易透过的光应是有色溶液最易吸收的光，也就是其颜色与溶液颜色互补的滤光片是适宜的。

2) 棱镜

图 9－6 是棱镜单色器的原理，光通过入射狭缝，经透镜以一定的角度射到棱镜上，在棱镜的两界面上发生折射而色散。色散了的光被聚焦在一个微弯曲并带有出射狭缝的表面上，移动棱镜或移动射出狭缝的位置，就可使所需波长的光通过狭缝照射到试液上。

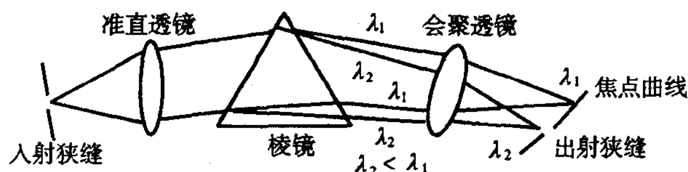


图 9－6 棱镜单色器

单色光的纯度取决于棱镜的色散率和出射狭缝的宽度，玻璃棱镜对 400～1000nm 波长的光色散较大，适用于可见光分光光度计。

光学部件表面的尘埃会产生杂散光，影响吸光度的测量，因此应保持仪器光学部件的清洁。使用棱镜等单色器可以获得纯度较高的单色光，且可方便地改变测定波长。所以分光光度法的灵敏度、选择性和准确度都较光电比色法高。使用分光光度计可测定吸收光谱曲线和进行多组分试样的分析。

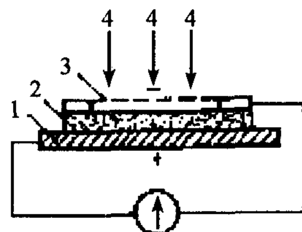
(3) 吸收池

吸收池亦称比色皿，用于盛放待测溶液。对它的要求是：能透过所需光谱范围内的光线在可见光区应为无色透明。因此比色皿是用无色透明耐腐蚀的玻璃制成，其盛装溶液

的厚度一般分 0.5cm、1cm、2cm、3cm 等。同样厚度的比色皿之间的透光率相差应小于 0.5%，使用中应保持比色皿的光洁。

(4) 检测系统

在测量吸光度时，并非直接测量透过光的强度，而是将光强转换成电流进行测量，这种光电转换的器件称为检测系统。在检测系统中，要求照射于检测器上的光强与产生的光电流成正比(即有很好的线性关系)，同时对光有快速、灵敏的响应。光电池和检流计共同组成了检测系统。



1－铁片　2－半导体硒
3－金属薄膜　4－入射光线
图 9－7　硒光电池示意图

① 光电池

常用的硒光电池结构如图 9－7 所示。光照射到光电池上时，半导体硒表面就有电子逸出，被收集于金属薄膜上(一般是金、银等薄膜)，因此带负电，成为光电池的负极。由于硒的半导体性质，电子只能单向移动，使铁片成为正极。通过电阻很小的外电路连接起来，可产生 10～100μA 的光电流，能直接用检流计测量，电流大小与照射光强度成正比。

光电池受强光照射或长久连续使用，会出现“疲劳”现象，即虽然照射光强度不变，但产生的光电流会逐渐下降。这时应暂停使用，将它放置暗处使其恢复原有灵敏度，严重时应更换新的硒光电池。硒光电池具有坚固、价廉、不需外电源等优点，但其内阻小，电流不易放大。当光强太弱时，产生的光电流小，不易测量。为克服此缺点，有的分光光度计用光电管来代替硒光电池，由于光电管有很高的内阻，产生的电流很易放大。

② 检流计

通常使用悬镜式光点反射检流计测量产生的光电流，其灵敏度一般为 10^{-9}A/格。在单光束仪器中，检流计光点偏转刻度直接标有百分透光度% T 和吸光度 A，测定时一般直接读出 A 值。检流计在使用中应防止振动和大电流通过；不用时，必须将开关指向零位，使其短路。

9.3　吸光光度法测量条件

为使光度法有较高的灵敏度和准确度，必须选择和控制吸光度测量条件和适当的显色条件。主要从以下几方面进行研究。

9.3.1　入射光波长的选择

一般讲，朗白－比耳定律只适用于单色光，不适用复合光。每一种物质都各有其最大吸收的光波长，由图 9－8 的吸收曲线可知，λ_c 为某物质的最大吸收光波长，在这个光波进行测定，吸光度 A 值最大(即 ε 最大，故测量的灵敏度最高)。若用 λ_A 和 λ_F 进行测定，由于 ε 较小，吸光度小，故灵敏度小。所以一般选用物质吸收最大的光波长进行测定。

在实际测定中，由于一般单色器所提供的入射光并非纯的单色光，而只能在具有一定波长范围的光波段(较小范围的复合光)内进行测定。现在假定选用图 9－8 中 λ_B 和 λ_D

光波段进行测定，则根据吸收定律，对于该光区中各光波的入射光强（I_0）与透过光强 I 的关系为：

$$\lg\frac{I_0}{I}=\varepsilon bc,$$

即

$$I_0=I\times10^{\varepsilon bc}$$

$$A=\lg\frac{I_0}{I}=\lg\frac{I_{0B}+\cdots+I_{0D}}{I_B+\cdots+I_D}$$

$$=\lg\frac{I_B\times10^{\varepsilon_B bc}+\cdots+I_{0D}\times10^{\varepsilon_D bc}}{I_B+\cdots+I_D}\quad(9-9)$$

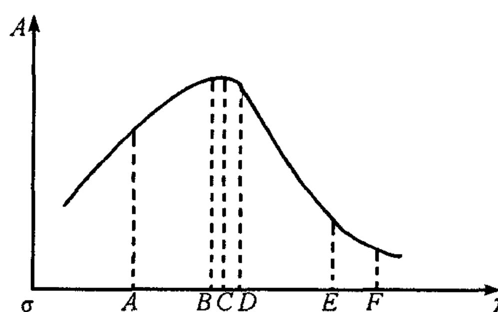


图 9－8　复合光对比耳定律的影响

由于 $\lambda_B-\lambda_D$ 光波段中的任何一个光波的吸光度相差不多（即吸收曲线较平直），其摩尔吸光系数大致相等（即 $\varepsilon_B=\cdots=\varepsilon_D=\varepsilon$），所以式（9－9）的分子项中可以提出公共项 $10^{\varepsilon bc}$，即

$$A=\lg10^{\varepsilon bc}=\varepsilon bc\quad(9-10)$$

显然这是符合吸收定律的。但是若使用 $\lambda_A-\lambda_B$ 的光波段进行测定，由于 ε_A 不等于 ε_B，则式（9－9）中提不出公共项，吸光度就不是 $A=\varepsilon bc$ 这样简单的关系了。而是发生了如图 9－4 中曲线Ⅲ表示的偏离现象。这就意味着 $A=\varepsilon bc$ 的关系中 A 与 c 不是直线关系。所以吸收定律只适用于单色光。

实际工作中采用吸收曲线上较为平稳的一段最大吸收光波段进行（如图 9－8 中，$\lambda_B-\lambda_D$）测定。图 9－9 表示了各种不同类型的吸收曲线应选择的最大吸收光波段。图 9－9 中，曲线 a 可选择的光波段范围可以较宽些；曲线 b 可选择的光波段范围很窄，须严格控制；曲线 c 非常尖削，测定中必须严格使用某种单一波长的光。曲线 d 和 e 为两种物质如 X、Y 同时存在时的吸收曲线，若选用 d 曲线所示 λ_{max} 测定的物质 X，则存在的 Y 也有少量吸收。在这种情况下，为了避免干扰，可选择比物质 X 吸收最大时的光波长较短的光波长进行分析（如图所示），只是灵敏度稍差些。

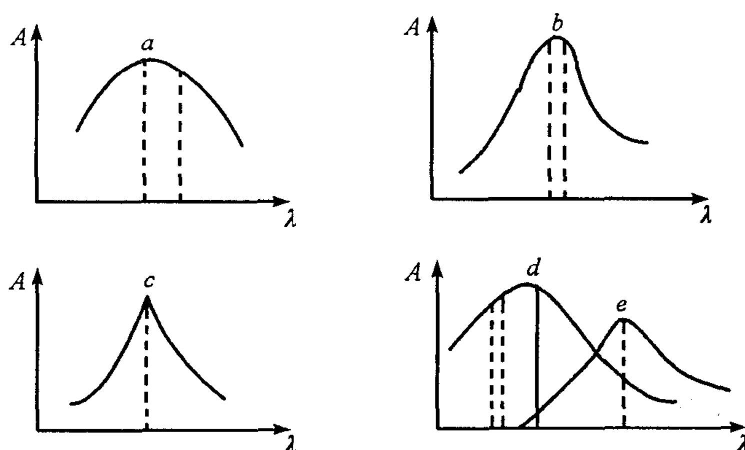


图 9－9　不同类型的吸收曲线图

9.3.2 参比溶液的选择

在吸光度的测量中，必须将溶液盛入比色皿内，因而将发生如图 9－2 所示的反射、吸收和透射等作用。由于反射、溶液、试剂等对光的吸收会造成透过光强度的减弱，为了使光强度的减弱仅与溶液中待测物质的浓度有关，必须对上述影响进行校正。为此，应采用光学性质相同、厚度相同的比色皿盛参比溶液，调节仪器使透过参比皿的吸光度为零。测得试液的吸光度为：

$$A = \lg \frac{I_0}{I} \approx \lg \frac{I_{参比}}{I_{试液}}$$

也就是说，是以通过参比皿的光强度作为入射光强度。这样测得的吸光度比较真实地反映了待测物质对光的吸收，也就能比较真实地反映待测物质的浓度。因此在光度分析中，参比溶液的作用是十分重要的。一般选择参比溶液的原则如下：

(1) 如果仅待测物与显色剂的反应产物有吸收，可用纯溶液作参比溶液。

(2) 如果显色剂或其他试剂略有吸收，应用空白溶液(不加试样溶液)作参比溶液。

(3) 如试液中其他组分有吸收，但不与显色剂反应，则当显色剂无吸收时，可用试样溶液作参比溶液，当显色剂略有吸收时，可在试液中加入适当掩蔽剂将待测组分掩蔽后再加显色剂，以此溶液作参比溶液。

9.3.3 显色反应条件的选择

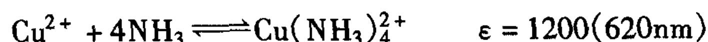
在进行比色分析或光度分析时，首先要利用显色反应把待测组分转变成有色化合物，然后进行比色或光度测定。这种化学反应称为显色反应。反应中加入的试剂(R)称为显色剂，即：

$$\underset{无色待测物}{M} + \underset{显色剂}{R} \rightleftharpoons \underset{有色物}{MR}$$

在实际工作中，恰当地选择显色剂和显色反应的条件是很重要的。

(1) 显色剂的选择

如何选择显色剂，也是如何选择显色反应的问题。根据吸收定律，应选择显色反应生成物的摩尔吸光系数较大的显色反应。



$$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+} \qquad \varepsilon = 1200(620nm)$$

$$Cu^{2+} + 铜试剂 \rightleftharpoons Cu-铜试剂 \qquad \varepsilon = 1300(436nm)$$

例如在上列与 NH_3 或铜试剂的反应中，显然铜试剂的显色反应较好。因为 ε 愈大，测定的灵敏度愈高。一般来说，当 ε 值为 $10^4 \sim 10^5$ 时，可认为该显色反应灵敏度较高。

在选择显色剂时，应注意下列几个问题：

1) 选用的显色剂对测定波长无明显吸收，最好是不吸收。一般要求显色剂的最大吸收波长与显色反应生成物的最大吸收波长至少应相差 60nm 以上。

2) 显色反应生成的有色物的组成须恒定，在常温常压下的化学性质要稳定，以便保证测定的重现性。

3) 显色剂对待测物的显色反应选择性好。这样可避免一些干扰离子对测定的干扰。

显然，无机试剂很难满足上述要求。近年来在分析中应用最多的是有机显色剂，因为

大多数有机显色剂与金属离子生成的有色物是极其稳定的螯合物,其选择性和灵敏度都很高。常用的显色剂有两类,即偶氮类显色剂,如偶氮胂 III、PAR 等;三苯甲烷类显色剂,如铬天青 S、二甲酚橙、罗丹明 B 等。实际上,吸光光度分析法的发展在很大程度上取决于有机显色剂的研制与发展。研制高灵敏度和高选择性的有机显色剂,仍然是今后吸光光度法研究的重要课题。

(2) 显色反应条件的选择

吸光光度法是测定显色反应达到平衡后溶液的吸光度,因此要获得准确的测定结果,必须研究反应的平衡,掌握显色反应控制的适当条件。这需要结合前面学习的化学平衡知识来理解下列显色反应平衡:

① 显色剂的用量

在确定了某一显色反应后,根据化学平衡原理,显色剂过量,才有利于有色配合物的形成。但显色剂用量过大也会引起一些副反应的产生,不利于测定。一般显色剂用多少量较适当要由实验来确定。其方法是将待测组分的浓度及其他条件固定,然后加入不同量的显色剂,测定其吸光度,绘制吸光度(A) - 浓度(c)关系曲线,可得如图 9 - 10 所示三种不同的情况。

图 9 - 10(a)中曲线表示:当显色剂浓度 c_R 在 $O-a$ 范围内时,显色剂用量不足,待测离子没有完全转变成有色配合物,随着 c_R 增大,吸光度 A 增大。在 $a-b$ 范围内,曲线平直,吸光度出现稳定值,因此可在 $a-b$ 间选择适当的显色剂用量。图(b)中曲线表明,当显色剂浓度在 $a'-b'$ 这一较窄的范围内时,吸光度值才较稳定,必须严格控制在 $a'-b'$ 范围内。图(c)中曲线表明,随着显色剂浓度增大,吸光度不断增大,因此在确定某个显色剂用量之后,必须十分严格控制这个用量,否则浓度稍大或稍小都会严重地影响吸光度的测定值。

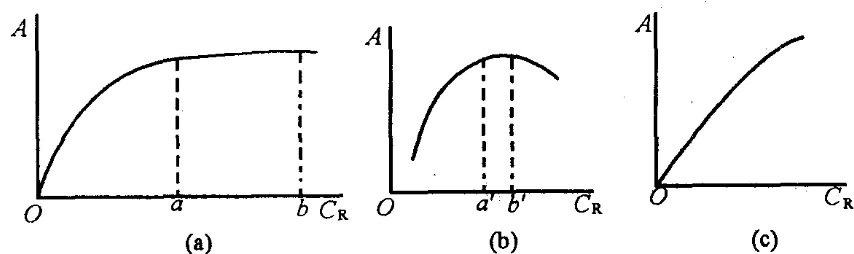


图 9 - 10 吸光度与显色剂浓度关系曲线

② 酸度

酸度对显色反应的影响是多方面的。酸度对显色剂(显色剂多为有机弱酸)及有色配合物的离解平衡有影响。此外,酸度对待测离子是否发生水解也有影响。

显色反应适宜的酸度是通过实验来确定的。确定的方法是固定待测组分及显色剂的浓度,改变溶液的 pH 值,测定其吸光度,作出吸光度 A - pH 关系曲线,如图 9 - 11 所示,选择曲线平坦部分对应的 pH 值作为测定条件。

③ 显色温度

显色反应一般在室温下进行，有的反应则需要加热，有的有色物质当温度偏高时又容易分解。为此，对不同的反应应通过实验找出各种适宜的温度范围。

④ 显色时间

大多数显色反应需要经一定时间才能完成。时间的长短又与温度有关。有的有色物质在放置时，受空气的氧化或发生化学反应会使颜色减弱。因此显色时间必须通过实验，求出适宜的显色时间。

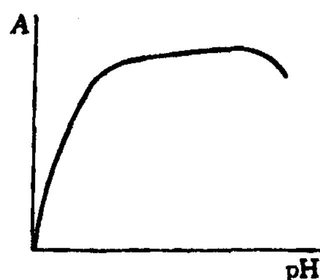


图 9-11 吸光度与 pH 的关系

9.3.4 吸光度读数范围的选择

在不同吸光度范围内读数对测定会带来不同程度的误差。根据吸收定律：

$$A = -\lg T = \varepsilon bc$$

将上式微分得：

$$-\mathrm{d}\lg T = -0.434 D\mathrm{In} T = \frac{-0.434}{T}\mathrm{d}T = -\varepsilon b\mathrm{d}c$$

将两式相除，整理后得：

$$\frac{\mathrm{d}c}{c} = \frac{0.434}{T\lg T}\mathrm{d}T$$

以有限值表示，可写为：

$$\frac{\Delta c}{c} = \frac{0.434}{T\lg T}\Delta T \tag{9-11}$$

式中：$\frac{\Delta c}{c}$为浓度的相对误差；ΔT 为透光度的绝对误差。

一般分光光度计的 ΔT 约为 ±0.2% ~ ±2%。今假定某仪器的 $\Delta T = 0.5\%$，代入式(9-11)，算出不同透光度值时的浓度相对误差列入表 9-2。将表 9-2 作图，可得图 9-12 中曲线(a)。

表 9-2 不同 $T\%$（或 A）时的浓度相对误差

假定 $\Delta T = \pm 0.5\%$

透光度（$T\%$）	吸光度（A）	浓度相对误差 $\frac{\Delta c}{c}\times 100$	透光度（$T\%$）	吸光度（A）	浓度相对误差 $\frac{\Delta c}{c}\times 100$
95	0.022	10.2	40	0.399	1.36
90	0.046	5.3	30	0.523	1.38
80	0.097	2.8	20	0.699	1.55
70	0.155	2.0	10	1.000	2.17
60	0.222	1.63	3	1.523	4.75
50	0.301	1.44	2	1.699	6.38

图 9－12 中曲线(a)表明,吸光度 A 值 = 0.7～0.155 或透光度 T = 20～70 时,浓度的相对误差$\frac{\Delta c}{c}$一般不大于 2%,这就是通常做实验时控制吸光度值读数在 0.2～0.7这个范围内的意义。72 型分光光度计适宜测定的吸光度范围为 0.1～0.65。一般用改变吸收池厚度或待测液浓度来实现。

由图 9－12 可见,曲线(a)有一个最低点,透光率为 37%,吸光度为 0.434,这时的浓度相对误差最小,大约是 1.36%。测量的吸光度过高或低,误差都是非常大的。因而普通分光光度法不适用于高含量或低含量物质的测定。

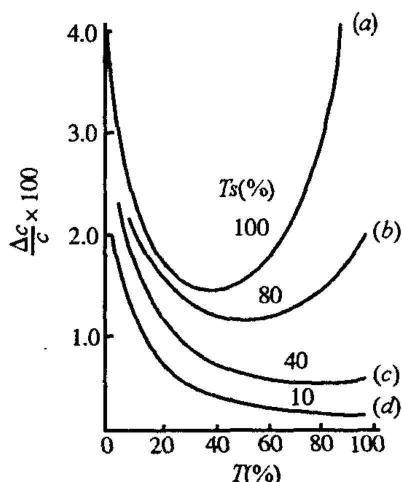


图 9－12　不同浓度的标准溶液作参比时的误差曲线

9.4　吸光光度法的应用

吸光光度法广泛应用于微量单一组分的含量测定,也能用于高含量组分的测定、多组分分析以及研究化学平衡、配合物的组成等。现简要介绍一些重要的应用。

9.4.1　高含量组分的测定——示差法

高浓度示差比色法是用比试样溶液稍稀一点的标准溶液作参比溶液,调节参比溶液的透光度(T) = 100,即 A = 0,以此为准测试样。

例如某待测有色物浓度很高,以纯溶剂作参比液时吸光度 A 值很大,透光度小(假定为 T_x = 2%),超过了正常测定范围,因而读数误差很大。此时可取稍低一点的含有待测有色物的标准溶液(c_s),测定以纯溶剂作参比液时透光度 T_s(假定 T_s = 10%)。以 c_s 溶液作参比液调节仪器的透光度,T = 100%,并再度测定待测有色物溶液的透光度(T = 20%)。此透光度与原来的透光度,(2%)相比增大了 10 倍,这就等于将仪器的标尺扩大了 10 倍。透光度进入了正常的测量范围,读数误差也就小了,因而反映到浓度上的相对误差$\frac{\Delta c}{c}$也大大减小了。示差法标尺扩大原理如图 9－13 所示。

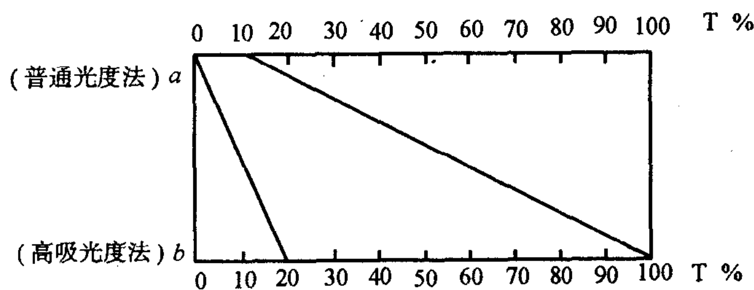


图 9－13　示差法标尺扩大原理

$T = T_x/T_s$ 称为相对透光度。上面例子中 $T = 2/10 = 20\%$，标尺扩大 10 倍。T_s 愈大，标尺放大的倍数愈小。图 9－12 中曲线(a)、(c)、(d)分别为 80%、40%、10% 时的 $\Delta c/c$ 与 T 的关系曲线。可见 T_s 愈小，标尺扩大倍数愈大，读数误差引起的浓度相对误差($\Delta c/c$)愈小。选择适当的 C_s 溶液作参比液，其测定结果与滴定分析(一般相对误差为 0.1%～1%)相接近。不过在应用差示法时，要求仪器光源有足够的发射强度，或能增大光电流放大倍数，以便能调节参比液透光度为 100%。这就要求仪器单色器质量高。

根据示差法原理，设参比标准溶液的浓度为 c_s，被测试液的浓度为 c_x，且 $c_x > c_s$，则由吸收定律

$$A_x = \varepsilon b c_x, \qquad A_s = \varepsilon b c_s$$

两式相减得：

$$A_x - A_s = \varepsilon b(c_x - c_s) = \varepsilon b \Delta c$$

则试液中

$$c_x = c_s + \Delta c$$

示差法扩大了光度法的应用范围。目前已用示差法测定铜、钼、钴、铬、铍、镍、锰、钨、锌、钛、铂、钒、钛等金属离子以及 F^-、PO_4^{3-}、SiO_4^{2-} 等负离子。

9.4.2 多组分的测定

应用分光光度法，常常能在同一试液中不经分离而测定一个以上的组分。现以两种组分 x 和 y 为例说明。

(1) 吸收光谱不重迭

如图 9－14 所示。用 λ_1 波长测定 x 时，y 不会干扰；用 λ_2 波长测定 y 时，x 不会干扰。

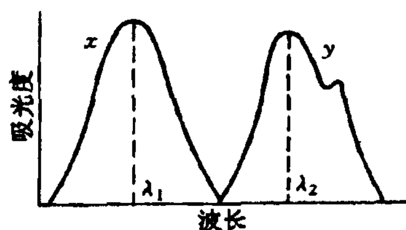


图 9－14 吸收光谱不重叠

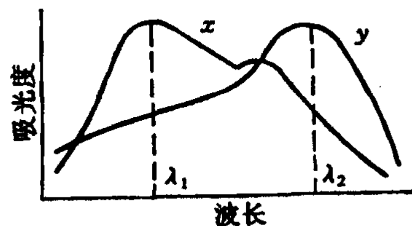


图 9－15 吸收光谱重叠

(2) 吸收光谱重迭

如图 9－15 所示。如果它们的最大吸收波长相差较远，可分别以 λ_1 和 λ_2 测定其吸光度 A_1 和 A_2，则利用吸光度的加和性得联立方程如下：

$$\left.\begin{aligned} A_1 &= \varepsilon_{x1} b c_x + \varepsilon_{y1} b c_y \\ A_2 &= \varepsilon_{x2} b c_x + \varepsilon_{y2} b c_y \end{aligned}\right\}$$

其中：c_x、c_y 分别为 x 和 y 的摩尔浓度；ε_{x1}、ε_{y1}分别为 x 和 y 的波长 λ_1 时的摩尔吸光系数；ε_{x2}、ε_{y2}分别为 x 和 y 在波长 λ_2 时的摩尔吸光系数。摩尔吸光系数值，可用 x 和 y 的纯溶液在两种波长处测得。解联立方程可求得 c_x 和 c_y 值。

这种方法，原则上适用两种组分以上的多组分测定。计算机的应用为求解多元联立方程提供了方便，给光度法多组分测定创造了极好的有利条件。

9.4.3 光度滴定法

利用光度测量来确定滴定终点，大大扩大了一些找不到合适指示剂的滴定反应的应用范围。测定滴定过程中溶液的吸光度，并绘制滴定剂体积和对应的吸光度的曲线，根据滴定曲线就可确定滴定终点。图 9－16 是用 EDTA 连续滴定 Bi^{3+} 和 Cu^{2+} 的滴定曲线。在 745nm 波长处，Bi^{3+} 及 BiY 都无吸收。加入 EDTA，首先与 Bi^{3+} 配合形成 BiY，由于无吸收，所以吸光度不发生变化。当 Bi^{3+} 被反应完全以后，Cu^{2+} 开始与 EDTA 反应形成配合物 CuY(深蓝色)，有吸收，随着 EDTA 的加入，吸光度不断增加，直到 Cu^{2+} 也被反应完全后，溶液的吸光度不再发生变化。滴定曲线拐点(两直线的交点处)所对应的 EDTA 滴定体积 V，即分别为滴定 Bi^{3+} 和 Cu^{2+} 的滴定终点。

光度滴定法确定终点特点是灵敏，并可克服目视滴定中的干扰，而且实验数据是在远离等物质的量反应点的区域测得的，终点是由直线外推法得到的，所以平衡常数较小的滴定反应也可用光度法进行滴定。这种方法广泛应用于酸碱、氧化还原、配位、沉淀等各类滴定中。

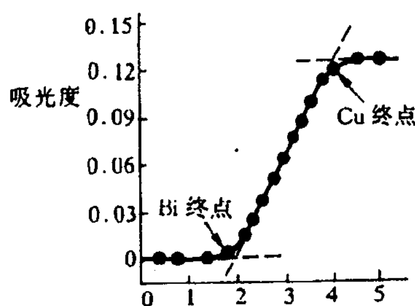


图 9－16 用光度法确定滴定终点的滴定曲线

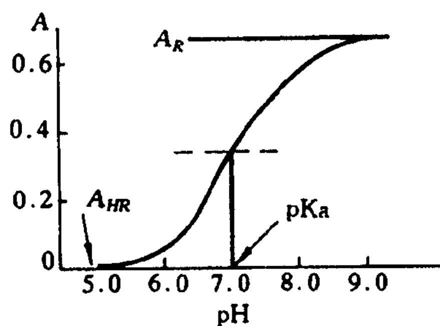


图 9－17 吸光度与 pH 的关系

9.4.4 化学平衡常数的测定

1. 酸碱电离常数的测定

光度法是研究酸碱指示剂及金属指示剂的重要方法之一。例如测定某一元酸(HR)指示剂的电离常数时，首先需配制一系列总浓度 c_{HR} 相等但 pH 值不同的溶液，再用酸度计分别测定各溶液的准确 pH 值，由于弱酸 HR 的电离($HR = H^+ + R^-$)，HR 和 R^- 的颜色不一样，分别有两个吸收最大的波长 λ_{HR} 和 λ_{R^-}。用其中最大的波长，例如 λ_{R^-}，分别测定各溶液的吸光度 A 值。作 pH 对吸光度 A 的曲线如图 9－17 所示。

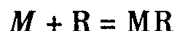
当 pH 值小时，弱酸主要以 HR 的形式存在，A 值变化不大。随着 pH 值的增大，弱酸的电离增多，由于 R^- 对光的吸收，A 值增大。当 pH 值增大到一定程度后，弱酸全部离解，由于 c_{R^-} 定，所以 A 值一定(不再增加)。用作图法(直线外推法)求出两个拐点的中

心点所对应的 pH 值即为 pK_a 值。因为在中心点之 pH 值时，$[HR]=[R^-]$，由 $[HR]=H^+ + R^-$ 可求得：

$$K_a^{\ominus}=[H^+]\frac{[R^-]}{HR}=[H^+]$$

2. 配合物稳定常数的测定

设金属离子 M 与配位剂 R 的反应为：



$$M+R=MR$$

固定金属离子浓度 c_M 而逐渐改变配位剂浓度(c_R)，测定一系列 c_M 一定而 c_R 不同的溶液的吸光度。以吸光度为纵坐标、c_R/c_M 为横坐标作图(如图 9－18)。根据吸光度最平稳的 A_0（这时金属离子几乎全部生成了配合物 MR，吸光度不再改变，$c_{MR}=c_M$），计算配合物 MR 的摩尔吸光系数

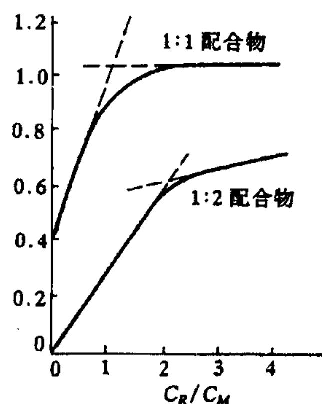


图 9－18　配合物稳定常数测定示意图

$$\varepsilon_{MR}=\frac{A_0}{bc_{MR}}$$

若 M 和 R 在测定用波长(配合物 MR 吸收最大的波长)下均无吸收，则由吸收定律和溶液中各物质的质量平衡式联立，可以分别计算平衡时的[M]、[R]、[MR]，即

$$A=\varepsilon_{MR}[MR]$$

$$c_M=[M]+[MR]$$

$$c_R=[R]+[MR]$$

将解出的[M]、[R]、[MR]代入配合物平衡式，即可求得稳定常数：

$$K_{MR}^{\ominus}=\frac{[MR]}{[M][R]}$$

此法也适用于测定配合物的组成(配位比)。由图 9－18，用直线外推法可找到配合物的配位比。

习　　题

1. 朗白－比耳定律的物理意义是什么？什么是透光度？什么是吸光度？二者之间的关系是什么？
2. 摩尔吸光系数的物理意义是什么？在分光光度法测定中有何意义？
3. 分光光度计有哪些主要部件？各起什么作用？
4. 光度分析法误差的主要来源有哪些？如何减免这些误差？试根据误差分类分别加以讨论。
5. 0.085mg Fe^{3+} 以硫氰酸盐显色后，用水稀释到 50mL，用 1cm 的比色皿，在波长的 480nm 处测得 $A=0.740$。求摩尔吸光系数 ε 及 a。
6. 有二种不同浓度的有色溶液，当液层厚度相同时，对于某一波长的光，T 分别为：(1) 65.0%；(2) 41.8%，求它们的 A 值。如果已知溶液(1)的浓度为 $6.51\times10^{-4}mol\cdot L^{-1}$，求溶液(2)的浓度。
7. 用磺基水杨酸法测定微量铁。标准溶液由 0.2160g $NH_4Fe(SO_4)_2\cdot12H_2O$ 溶于水中稀释至

500mL配制成的。根据下列数据绘制标准曲线：

标准溶液的体积(mL)	0.0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0
吸光度(A)	0.0	0.165	0.320	0.480	0.630	0.790

某试液5.00mL，稀释至250mL。取此稀释液2.00mL，在相同条件下显色和测定吸光度，测得 $A = 0.500$，求试液铁含量($mg \cdot mL^{-1}$)。

8. 取钢试样1.00g溶于酸中，将其中锰氧化成高锰酸盐，准确配制成250mL，测得吸光度为 $1.00 \times 10^{-3} mol \cdot L^{-1}$ 的 $KMnO_4$ 溶液吸光度的1.5倍。计算钢中锰的百分含量。

9. 有一标准 Fe^{3+} 溶液，浓度为 $6\mu g \cdot mL^{-1}$，其吸光度为0.304。有一液体试样，在相同条件下测得吸光度为0.510，求试样中铁的含量($mg \cdot L^{-1}$)。

10. 在下列不同pH值的缓冲溶液中，甲基橙的浓度均为 $2.0 \times 10^{-4} mol \cdot L^{-1}$。用1.00cm比色皿在520nm处测得下列数据：

pH	0.88	1.17	2.99	3.41	3.95	4.89	5.50
A	0.890	0.890	0.692	0.552	0.385	0.260	0.260

求甲基橙的电离常数值。

11. Mn^{2+} 与配位剂 R^- 反应形成有色配合物，用光度法测定其组成及稳定常数。为此，固定 Mn^{2+} 浓度为 $2.00 \times 10^{-4} mol \cdot L^{-1}$，而 R^- 的浓度则是变化的。用1cm比色皿在525nm处测得数据如下：

R^- 浓度 $mol \cdot L^{-1}$	A_{525}	R^- 浓度 $mol \cdot L^{-1}$	A^{525}
0.500×10^{-4}	0.112	2.50×10^{-4}	0.449
0.750×10^{-4}	0.162	3.00×10^{-4}	0.463
1.00×10^{-4}	0.216	3.50×10^{-4}	0.470
2.00×10^{-4}	0.372	4.00×10^{-4}	0.470

求：

(1) 配合物的化学式；

(2) 配合物在525nm处的 ε；

(3) 配合物的 $K^{\ominus}$。

12. 某溶液的 $\varepsilon = 1.1 \times 10^4$，当其浓度为 $3.0 \times 10^{-3} mol \cdot L^{-1}$ 时，用0.5cm比色皿测定其吸光度和透光度各为多少？

13. 某浓度 $5.0 \times 10^{-2} mol \cdot L^{-1}$ 的 A 溶液分别在 λ_1 和 λ_2 波长下测得吸光度为0.800和0.100；某浓度为 $2.0 \times 10^{-4} mol \cdot L^{-1}$ 的 B 溶液，分别在 λ_1 和 λ_2 波长下测得的吸光度为0.100和0.600。某含 A 和 B 的混合溶液在 λ_1 和 λ_2 波长下分别测得吸光度为0.600和1.00，求此混合溶液中，A 和 B 的浓度各为多少？

第 10 章　气相色谱法

10.1　概述

色谱法又称色层法或层析法，是一种用以分离、分析多组分混合物质的极有效的物理及物理化学分析方法。色谱法是俄国植物学家茨维特于 1906 年首先提出来的。他把植物色素的石油醚浸取液倒入一根装有碳酸钙吸附剂的竖直玻璃管中，并继续用纯石油醚淋洗。结果在管内形成不同颜色的谱带，即溶液中不同的色素得到了分离，"色谱"一词因而得名。后来这种方法逐渐地用于无色的物质分离，但"色谱"这一名词却沿用下来。

现在的所谓色谱法，实质上是利用不同的物质在不同的两相中具有不同的分配系数，当两相作相对运动时，这些物质在两相中的分配反复进行多次，这样使得那些分配系数只有微小差异的组分产生很大的分离效果，从而使不同的组分得到分离。

10.1.1　色谱法的简单分类

色谱法有许多类型，从不同的角度出发，有各种色谱分类方法。

1. 按两相所处的状态分类

所谓"相"就是指一个体系某一均匀部分。如上例中玻璃管内的吸附剂为固定相，流动的溶液称为流动相。

用液体作为流动相的称为液相色谱或液体色谱，用气体作为流动相的称气相色谱或气体色谱。考虑到固定相也可能有两种状态，即固体吸附剂和固体担体上载有液体的固定相，故可将色谱分为以下四类：

气相色谱
- 气固色谱：流动相为气体，固定相为固体吸附剂。
- 气液色谱：流动相为气体，固定相为液体(涂在固体担体上或毛细管壁上)。

液相色谱
- 液固色谱：流动相为液体，固定相为固体吸附剂。
- 液液色谱：流动相为液体，固定相为液体(涂在固体担体上)。

2. 按固定相的的性质分类

(1) 柱色谱

通常包括两大类，一类是固定相被装在一根称为色谱柱的金属管或玻璃管内，叫填充柱色谱；另一类是固定相附着在管壁内，中心是空的，称空心毛细管色谱，即毛细管色谱。

(2) 纸色谱

用滤纸作固定相，让样品溶液在其上展开，达到分离鉴定的目的。

(3) 薄层色谱

将吸附剂研成粉末，再压成或涂成薄膜，然后用与纸色谱类似的方法操作。

3. 按分离过程的物理化学原理分类

(1) 吸附色谱

用吸附剂作固定相，利用其对不同物质物理吸附的差别达到分离的目的。根据流动相的不同，分为气固吸附和液固吸附两种。茨维特的实验方法属于液固吸附色谱。目前，吸附色谱主要用于气体分析。

(2) 分配色谱

利用不同组分在给定的两相中有不同的分配系数而使之分离，包括液液分配色谱和气液分配色谱。

(3) 其他作用原理

如离子交换色谱、配合色谱、热色谱等。

本章着重讨论气相色谱。

10.1.2 气相色谱的特点

由于物质在气相中传递速度快，气态样品中的各组分与固定相相互作用的次数多，加之可选用的固定相物质较广，因而气相色谱法用来分离分析物质显示出高选择性、高分离效能和快速等特点，加上采用灵敏检测器，因此分析的灵敏度高，应用范围广。

高选择性是指能够分离分析性质极为相近的物质。例如氢原子有三个同位氢(H)、氘(D)、氚(T)，可形成六种氢分子，另外由于核自旋不同，氢分子又有正氢和仲氢之分；有机化合物也常有结构异构体及空间异构体之分，如顺式和反式异构体，旋光异构体；芳香烃中的邻位、间位、对位异构体等。这些同位素和异构体原则上都可以用气相色谱法分离分析。

高效能是指在较短时间内能够同时分离和测定极为复杂的混合物。例如用空心毛细管柱一次可以解决含有一百多个组分的烃类混合物的分离分析，成为石油成分分析的重要工具。

高灵敏表现在可以检出 ug 级甚至 ng 级的物质质量。因此非常适于微量和痕量分析。在包装、医学、生物化学和环境监测等方面得到广泛的应用。

气相色谱法的分析速度快，一般只需几分钟或几十分钟便可以完成一个分析周期。

气相色谱应用范围广，不仅用于气体分析，也可以分析液体、固体及包含在固体中的气体。操作温度一般为 - 196℃ ~ 450℃，只要在这个温度范围内，有不小于 0.2 ~ 10mm 汞柱的蒸气压力，而且在操作温度下热稳定性能良好的气、液、固体物质，原则上都可以用气相色谱进行分析。

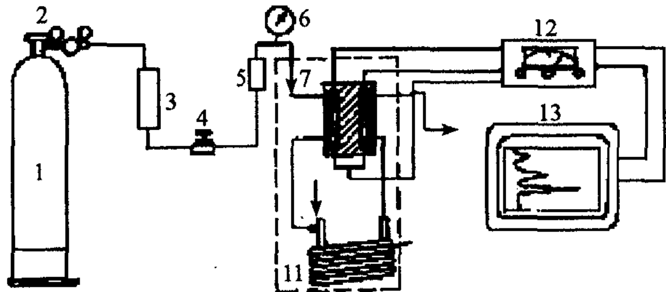
气相色谱不足之处在于，用气相色谱进行定量时，往往需要纯样或已知浓度的标准样品进行定量校正，而标样的获得比较困难。另一方面，在没有待测物的纯样或相应的色谱定性数据作对照时，不能从色谱峰给出定性结果。

近来来，色谱 - 质谱、色谱 - 红外光谱的联用，使气相色谱的强分离能力和质谱、红外光谱的强定性能力得到完美的结合，为气相色谱分析开辟了新的途径。

将高聚物热降解为易挥发的小分子后再进行色谱分析的裂解气相色谱，以及利用适当的化学反应将难挥发试样转化为易挥发物后，再进行气相色谱分析的反应气相色谱等，进一步扩大了气相色谱分析的应用范围。

10.1.3 气相色谱分析流程

气相色谱分析都是在气相色谱仪上进行的。一般常用气相色谱仪的主要部件和分析流程如图 10-1 所示。



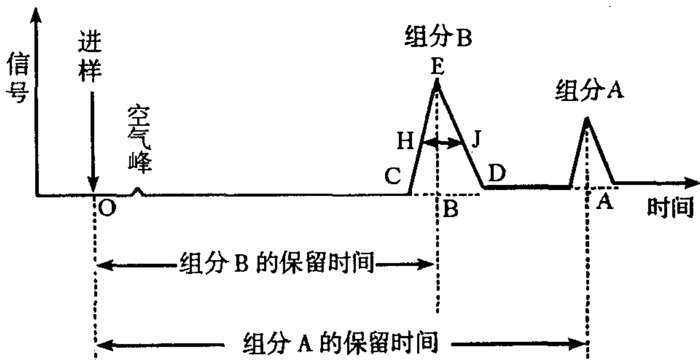
1-载气钢瓶　2-减压阀　3-净化干燥管　4-针形阀　5-流量计　6-压力表　7-预热管　8-检测器　9-进样器和气化室　10-色谱柱　11-恒温箱　12-测量电桥　13-记录仪

图 10-1　气相色谱流程示意图

在分析样品前,先把载气调节到所需的流速,把气化室、色谱柱和检测器各升到所需的操作温度。

气相色谱的流动相称为载气。它是一类不与试样和固定相作用专用来载送试样的惰性气体。常用的载气有 H_2、N_2、He、Ar 等。

载气由高压钢瓶 1 供给,经减压阀 2 减压后,通过净化干燥管 3 干燥、净化,用气流调节阀(针形阀)4 调节并控制载气流速至所需值(由流量计 5 及压力表 6 显示柱前流量及压力)。再流经预热管 7、检测器 8 的一臂到达气化室 9。试样用注射器(气体试样也可用六通阀)由进样口注入,在气化室瞬间气化,被载气带入色谱柱 10 中进行分离。分离后的单个组分随载气先后进入检测器 8 的另一臂。检测器将组分及浓度随时间的变化量转变为易测量的电信号(电压或电流)。必要时将信号放大,再驱动自动记录仪 13 记录信号随时间的变化量,得到峰形的色谱图 10-2。每个色谱峰代表试样中的一个组分。



CD-基线　CHEJDC-峰面积　BE-峰高　HJ-半峰宽

图 10-2　色谱流出曲线图

由图 10 - 1 可见，气相色谱一般由五个部分组成：

① 载气系统(包括气源、气体净化、气体流速的控制和测量)；

② 进样系统(包括进样器、气化室)；

③ 色谱柱；

④ 检测器；

⑤ 记录系统(包括放大器、记录仪，有的还带有数据处理装置)；

其中色谱柱和检测器是关键部件。混合物能否分离决定于色谱柱；分离后的组分能否灵敏准确检测出来，取决于检测器。

图 10 - 2 中以组分浓度为纵坐标，流出时间为横坐标，绘得的组分及其浓度随时间变化的曲线称为色谱图，也称色谱流出曲线。在一定的进样量范围内，色谱流出曲线遵循正态分布。它是色谱定性、定量和评价色谱分离情况的基本依据。

下面以一个组分的流出曲线为例说明有关术语。

1. 基线

色谱柱中只有载气通过时检测器响应信号的记录即为基线。在实验条件稳定时，基线是一条直线，如图 10 - 3 中 Ot 所示。

2. 保留值

它表示试样中各组分在色谱柱内停留时间的数值。通常用时间或相应的载气体积来表示。

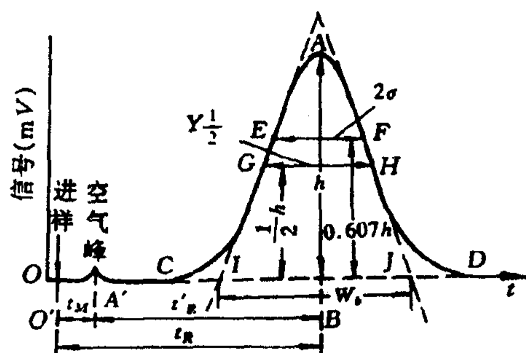


图 10 - 3 色谱流出曲线图

(1) 用时间表示的保留值

保留时间 t_R 指待测组分从进样到柱后出现浓度极大值时所需的时间，如图 10 - 3 中 $O'B$ 所示。

死时间 t_M 指不与固定相作用的气体(如空气、甲烷)的保留时间，如图 10 - 3 中 $O'A'$ 所示。

调整保留时间 t'_R 指扣除了死时间的保留时间。如图 10 - 3 中 $A'B$ 所示，即

$$t'_R = t_R - t_M \tag{10-1}$$

固定相一定，在确定的实验条件下，任何物质都有一定的保留时间，它是色谱定性的基本参数。

(2) 用体积表示的保留值

保留体积 V_R 指从进样开始到柱后出现待测组分浓度极大值时所通过的载气体积，它与保留时间的关系为：

$$V_R = t_R \cdot F_0 \tag{10-2}$$

式中 F_0 为色谱柱出口处载气流速，以 mL/min 计。

死体积 V_M 指色谱柱内除了填充物固定相以外的空隙体积，色谱仪中管路和连接头间的空间以及检测器的空间的总和。它和死时间的关系为：

$$V_M = t_M \cdot F_0 \tag{10-3}$$

调整保留体积(V'_R)指扣除死体积后的保留体积。

$$V'_R = V_R - V_M \qquad (10-4)$$

或

$$V'_R = t'_R \cdot F_0 \qquad (10-5)$$

(3) 相对保留值 r_{12}

相对保留值指组分 1 与另一组分 2 调整保留值之比,是一个无因次量。

$$r_{12} = \frac{t'_{R_1}}{t'_{R_2}} = \frac{V'_{R_1}}{V'_{R_2}} \qquad (10-6)$$

它的特点是,它只与柱温及固定相性质有关,与其它色谱操作条件无关,它表示了色谱柱对这两种组分的选择性。

3. 区域宽度

区域宽度即色谱峰宽度。习惯上常以三个量之一表示。

(1) 标准偏差 o:即流出曲线上二拐点间距离之半,亦即 0.607 倍峰高处色谱峰宽度的一半,即图 10-3 中 EF 的一半。峰高 h 是峰顶到基线的距离。h、O 是描述色谱流出曲线形状的两个重要参数。

(2) 半峰宽 $Y_{1/2}$:峰高一半处色谱峰的宽度。如图 10-3 中的 GH。半峰宽度和标准偏差的关系是:

$$Y_{1/2} = 2\sigma\sqrt{2\text{In}2} = 2.354\sigma \qquad (10-7)$$

由于半峰宽度容易测量,使用方便,所以一般用它表示区域宽度。

(3) 基线宽度

基线宽度 W_b 又叫基底宽度,即通过流出曲线的拐点所作的切线在基线上的截距。如图 10-3 中 IJ 所示。

$$W_b = 4\sigma \qquad (10-8)$$

10.2 气相色谱分离理论基础

10.2.1 气相色谱分离原理

气相色谱分离是在色谱柱内完成的。色谱柱主要有两种,一种是内装固定相的填充柱,另一种是内径为 0.2~0.5mm 内壁涂固定液的毛细管柱。后者因阻力小,可做得很长(20~100m),因而分离能力强,分析速度快,近年来发展很快。但毛细管柱的制备和分析操作较复杂,至今仍不如填充柱应用普遍。本节主要讨论填充柱混合物在柱内是怎样实现分离的。

气固色谱的固定相是多孔性的固体吸附剂。气固色谱分离是基于固体吸附对试样中各组分有吸附能力的不同而进行分离的。

气液色谱的固定相是由担体(用来支持固定液的惰性和多孔性固体物质)表面涂固定液(高沸点的有机物)所组成。气液色谱的分离主要是基于固定液对试样中各组分的溶解度的不同而进行分离的。

试样气体由载气携带进入色谱柱，与固定相接触时很快被固定相吸附或溶解。随着载气的不断通入，被吸附或溶解的组分又从固定相中脱附或挥发下来，脱附或挥发下来的组分随着载气向前移动时又再次被固定相吸附或溶解。随着载气的流动，吸附与脱附，或溶解与挥发的过程反复地进行。显然由于组分性质的差异，固定相对它们的吸附或溶解的能力将不同。易被吸附或溶解的组合脱附或挥发较难，随载气移动的速度慢，在柱内停留的时间长；反之，不易被吸附或溶解的组分随载气移动的速度快，在柱内停留的时间短，所以，经过一定的时间间隔（一定柱长）后性质不同的组分便彼此分离。

组分在固定相和流动相间发生的吸附与脱附或溶解与挥发的过程叫做分配过程。待测组分按溶解能力（或被吸附能力）的大小，以一定比例分配在固定相和气相之间。溶解度（或被吸附能力）大的组分，每次分配给固定相的量多些，分配给气相的量少些；溶解度小（或吸附能力小）的组分，每次分配给固定相的量少些，分配给气相的量多些。在一定温度下，组分在两相间分配达到平衡时的浓度（单位：$g \cdot mL^{-1}$）比称为分配系数，用 K 表示：

$$K=\frac{\text{组分在固定相中的浓度}}{\text{组分在流动相中的浓度}}$$

显然，分配系数小的组分，每次分配在气相中的浓度较大，随载气前移速度快，在柱内停留的时间短；分配系数大的组合，每次分配在气相中的浓度小，随载气前移速度慢，在柱内停留的时间长。这样，即使组分之间分配系数相差很小，但只要有差别，在柱中经过反复多次的分配，差距也会逐渐地拉大，最后分配系数小的组分先流出色谱柱，分配系数大的组分后流出色谱柱，从而使各组分得到分离。

综上所述，气相色谱的分离原理是利用不同物质在流动相和固定相两相间分配系数的不同，当两相作相对运动时，试样中各组分就在两相中经过反复多次的分配，从而使原来分配系数仅有微小差异的各组分能够彼此分离。

在实际工作中，获得的色谱峰是各式各样的。有时几种物质（如 A 和 B）同为一个色谱峰，分不开，如图 10－4 中 a；有时二组分的色谱峰间有一定距离，但峰形很宽，二峰严重重迭，分离不完全，如图 10－4 中 b；最理想的是二峰间有一定距离，而且峰形较窄，表示组分之间分离完全，如图 10－4 中 c。

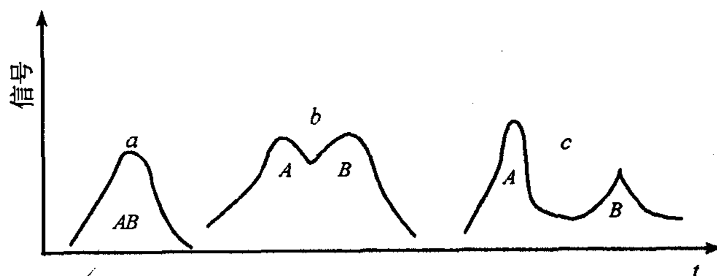


图 10－4　几种不同的色谱峰示意图

可见，组分的分离好坏，主要是各色谱峰间能否获得足够的距离。在一定温度下分配系数大小虽由固定相物质的性质决定。但可能分离的组分实际上能否实现分离，则取决于色谱柱的柱效能的高低。柱效能的高低常以单位柱长内塔板数的多少来衡量。塔板理

论给出了塔板数的概念及计算。

10.2.2 气相色谱柱效能

1. 塔板理论——柱效能指标

在气相色谱体系中，物质也是在两相间进行分配，分配行为可用类似于分馏塔的塔板理论加以描述。把色谱柱比作一般的分馏塔，柱内有若干个想象的塔板，物质在每个塔板里气相和液相之间达成一次分配平衡，经过这样多次的分配之后，挥发度大的组分与挥发度小的组分彼此分离，挥发度大的组分最先从塔顶逸出。在柱内每达成一次分配平衡所需要的柱长(H)叫做塔板高度。H 越小，在等长的柱中物质的分配的次数就越多，柱效能也就越高。这个概念并不完全符合色谱柱内的实际分离过程，实际上，载气和组分在柱内的移动是连续的，而不是跳跃式的一次移动一个塔板，也不是在一个塔板高度内达成平衡，而是柱内处处平衡，但是因为这个比喻形象、简明，能说明一些问题，因此还一直被人们采用。

理论塔板高度(H)为：

$$H=\frac{L}{n} \tag{10-10}$$

式中：L 为柱长；n 为理论塔板数。理论塔板数 n 的计算公式为：

$$n=5.54\left(\frac{t_R}{Y_{1/2}}\right)^2=16\left(\frac{t_R}{W_b}\right)^2 \tag{10-11}$$

只要测出某物质在柱上的保留值和半峰宽，依式(10－11)便可计算出该柱对此物质的理论塔板数。显然，在一定长度的色谱柱内，n 愈大，则柱效能愈高。

但由于死时间 t_M 包含在 t_R 中，而 t_M 并不参加柱内的分配，所以理论塔板数、理论塔板高度并不能真实地反映色谱柱分离的好坏。为了真实地反映柱效能的高低，应该用有效塔板数或有效塔板高度，其计算式为：

$$n_{有效}=5.54\left(\frac{t_R-t_M}{Y_{1/2}}\right)^2=16\left(\frac{t'_R}{W_b}\right)^2 \tag{10-12}$$

$$H_{有效}=\frac{L}{n_{有效}} \tag{10-13}$$

必须注意，同一色谱柱对不同物质的柱效能是不一样的，当用这些指标表示柱效能时，必须说明是对什么物质而言。

2. 速率理论——影响柱效能的因素

塔板理论在解释色谱流出曲线的形状及计算塔板数的塔板高度方面是成功的。但由于塔板理论的假设不完全符合色谱实际运行的过程，因而无法解释同一色谱柱在不同的载气流速下柱效能不同的实验事实，无法找出影响柱效能即塔板高度的因素。速率理论仍用塔板高度的概念，进一步把色谱分配过程与分子扩散和在气液两相中的传质过程联系起来，这样不仅能解释上面的一些色谱现象，而且对于如何选择合适的操作条件提供了理论指导。

根据速率理论归纳出影响塔板高度 H 有三个因素：涡流扩散、分子扩散和传质项，其

方程式为

$$H = A + \frac{B}{u} + Cu \qquad (10-14)$$

式中：u 为载气的线速度(单位：$cm \cdot s^{-1}$)。各项的物理意义如下。

A 为涡流扩散项。由于试样组分分子进入色谱柱碰到填充物颗粒时，不得不改变流动方向，因而它们在气相中形成紊乱的类似涡流的流动，如图 10－5 所示。组分中分子经过的路径有的长，有的短，因而引起色谱的扩张，分离变坏。由 $A = 2\lambda d_p$ 可知，A 项对谱峰变宽的影响取决于填充物的平均颗粒直径(d_p)和固定相的填充不均匀因子(λ)。

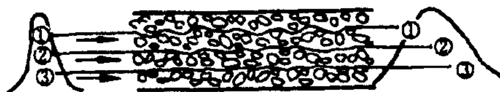


图 10－5

B/u 称为分子扩散项。由于进样后试样仅存在于色谱柱中很短小的一段空间。因此可以认为试样是以"塞子"形式进入色谱柱的。在塞子前后存在着浓度差，于是当试样中各组分随着载气在柱中前进时，各组分的分子将产生纵向，即沿着色谱柱方向的扩散运动，结果使色谱峰扩张，分离变坏，塔板高度增加。

$$B = 2vD_g$$

式中，v 是与组分分子在柱内扩散路径的弯曲程度有关的因子(弯曲因子)，填充柱的 $v < 1$。D_g 为组分在气相中的扩散系数(单位：$cm^2 \cdot s^{-1}$)。且

$$D_g \propto \frac{1}{\sqrt{M_{载气}}}$$

式中：$M_{载气}$为载气的摩尔质量，摩尔质量大的载气可使 B 值减小，有利于分离。u 是载气平均线速度(单位：$cm \cdot s^{-1}$)。载气速度愈小，保留时间愈长，分子扩散项的影响也愈大。因此当载气流速很慢时，分子扩散项成为色谱峰扩张、塔板高度增加的主要原因。

C_u 为传质阻力项。包括气相传质阻力 C_g 和液相传质阻力 C_L，即 $C_u = (C_g + C_L)u$。C_g 指试样组分从气相移动到固定相表面进行浓度分配时所受到的阻力。

$$C_L \propto \frac{d^2 p}{D_g}$$

这一阻力与填充物直径的平方成正比，与组分在载气中的扩散系数成反比。因而采用粒度小的填充物和摩尔质量小的载气可提高柱效。C_L 指组分从固定相的气液界面移动到液相内部进行质量交换到达分配平衡，又返回到气液界面的过程中所受到的阻力。

$$C_L \propto \frac{d^2 f}{D_L}$$

固定液的液膜厚度(d_f)愈薄，组分在液相中的扩散系数(D_L)增大，液相传质阻力就愈小。当载气流速增大时，传质阻力项就增大，以致成为塔板高度增加的主要原因。

速率理论指出了影响柱效能的因素，为色谱分离操作条件的选择提供了理论指导。但由上述讨论可以看出，影响柱效能的因素彼此以相反的效果存在着，如流速加大，分子扩散项的影响减小，传质阻力项的影响增大；温度升高，有利于传质，但又加剧了分子扩散的影响等等。因此必须全面考虑这些相互矛盾的影响因素，选择适当的色谱分离操作条

件，才能提高柱效能。

3. **分离度——柱的总分离效能指标**

物质对要达到完全分离，一是两峰的距离必须足够远，这取决于两组分保留值的差值 $t_{R(2)}-t_{R(1)}$；另一是峰必须窄，即必须足够小。色谱柱的总分离效能指标综合考虑了保留值的差值和峰宽两个方面的因素，定义为相邻两峰的保留时间之差与其各自半峰宽之和的比值，用数学式表示为：

$$R=\frac{t_{R(2)}-t_{R(1)}}{Y_{1/2(2)}+Y_{1/2(1)}} \tag{10-15}$$

式中：R 为分离度；$t_{R(2)}-t_{R(1)}$为组分(1)和组分(2)保留时间之差；$Y_{1/2(2)}+Y_{1/2(1)}$为二个组分半峰宽之和。

同一色谱柱，在相同条件下，对不同的物质有不同的 R 值。一般认为 $R\geqslant1.5$ 时，二个组分就可完全分离（分离程度达 99.7% 以上），如图 10－6 所示。具体要多大的 R 值才合适，应根据分离的目的来决定。例如需要切割收集高纯度的组分时，R 越大越好。若是定量分析一个组分时就不必 $R\geqslant1.5$，只要这组分能在色谱图上露出峰尖，便可计算含量。

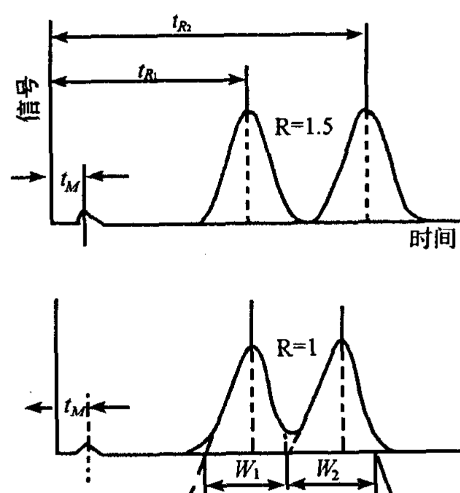


图 10－6　色谱总分离效能指标

R 与 $n_{有效}$的关系可用数学式表示为：

$$n_{有效}=16R^2\left(\frac{r_{21}}{r_{21}-1}\right)^2 \tag{10-16}$$

对于一定的色谱柱和一定的难分离物质，在一定的操作条件下，r_{21}与 $H_{有效}$为常数。

[例 10－1]　假设两组分的 $r_{21}=1.15$，要在一根填充柱上获得完全分离(即R = 1.5)，需有效塔板数和柱长各为多少？

解：

$$n_{有效}=16R^2\left(\frac{r_{12}}{r_{21}-1}\right)^2=16\times1.5^2\left(\frac{1.15}{0.15}\right)^2=2112$$

一般填充柱

$$H_{有效}\approx0.1\text{cm}$$

则

$$L=n_{有效}\cdot H_{有效}=211\text{cm}$$

10.3　气相色谱分离操作条件的选择

10.3.1　固定相及其选择

1. **气固色谱固定相**

气固色谱一般用表面具有一定活性的吸附剂作固定相。常用的吸附剂有活性炭、氧化铝、硅胶、分子筛及高分子多孔微球等。它们对各种气体的吸附能力强弱不同，可以根据试样选择合适的吸附剂。常用的吸附剂可查有关书刊。

气固色谱分析是气相色谱分析中发展较早的一种。但吸附剂的种类有限，同时吸附剂的性质与其制备、活化条件有很大关系，不是同批制备的吸附剂性能往往不易重现。而且在气相色谱分析时，进样量稍多色谱峰就拖尾，造成色谱分析的困难，因而气固色谱的应用受到限制。不过气固色谱对于气态烃类及永久性气体的分离能获得较好的效果。

2. 气液色谱固定相

气液色谱是用一种惰性固体微粒作支持剂，称为担体或载体。在其表面涂上一种高沸点的物质，在色谱分离操作温度下它是液体，这种液体在色谱分析过程中是不动的，称为固定液，色谱分离主要依靠固定液的作用。涂浸了固定液的担体为固定相，装填于柱中构成色谱柱。由于担体性能会影响固定液涂浸的均匀性，以致影响色谱柱的分离能力。下面稍作介绍。

(1) 担体

担体应是一种化学惰性的多孔性的固体颗粒。它的作用是提供一个大的惰性表面，使固定液以液膜的状态均匀地分布在其表面上。气相色谱分离对担体有下列要求：

① 表面积大，孔径分布均匀。

② 化学惰性好，其表面没有吸附性或吸附性很弱，与被分离组分不起任何化学作用。

③ 热稳定性好，有一定的机械强度，不易破碎。

④ 颗粒均匀，细小。常用 60 ~ 80 目或 80 ~ 100 目者。但颗粒过细，柱阻力大，影响分离效果。

能满足上述要求的担体是困难的，只能在实践中选择性能较好的使用。常用的担体及其性能和用途可查有关书刊。

(2) 固定液

固定液一般是高沸点的有机化合物。对固定液的要求如下：

① 选择性好，对欲分离组分的分配系数 K 值的差异要比较大。选择性之高低常以两组分在固定液的柱上的相对保留值的大小表示，即

$$r_{21}=\frac{t_{R'(2)}}{t_{R'(1)}} \tag{10-17}$$

r_{21}应尽可能大。

② 沸点高，挥发性小，热稳定性好，以免随载气流失或热分解。

③ 化学稳定性好，不与被分离组分发生不可逆的化学反应。

④ 对试样各组分有适当的溶解能力。否则试样中各组分被载气带走起不到分配作用。

能满足上述要求的固定液种类很多，在实际应用中如何根据试样的性质选用合适的固定液，是一个需要很好考虑的问题。固定液的选择可查有关书刊。

10.3.2 分离操作条件的选择

1. 载气及其流速的选择

在填充色谱柱中，当柱子固定以后，针对某一特定物质，用在不同流速下测得的塔板高度 H 对流速 u 作图，得 $H-u$ 曲线，如图 10－7 所示。曲线的最低点 $H_{最小}$，对应的流

速为最佳流速 $u_{最佳}$。在实际工作中,为了缩短分析时间,往往使流速稍高于最佳流速。

当载气流速大时,应选相对摩尔质量小、扩散系数大的气体如 H_2、He 等作载气。当载气流速小时,应选用相对摩尔大、扩散系数小的气体如 N_2、Ar 等作载气。

关于载气的选择还应考虑检测器的特性。

2. 柱温的选择

柱温是个非常重要的操作变量,柱温不能高于固定液最高使用温度,柱温选高了,会使组分的分配系数 K 值变小,保留时间的差值($t_{R2}-t_{R1}$)减小,分离度 R 变小。因此,应采用较低的柱温。但柱温过低,柱效能下降,而且会延长分析时间。一般所用的柱温接近被分析试样的平均沸点或更低(一般低 20℃~30℃)。

3. 进样时间和进样量的选择

进样速度必须很快,否则试样起始宽度会增大,将使色谱严重扩张,甚至改变峰形。一般用注射器或气体进样阀进样,一秒钟内即可完成。

进样量应控制在峰面积或峰高与进样量呈线性关系范围内。液体试样一般在 0.1~5μL,气体试样在 0.1~10mL。

4. 柱长和柱内径的选择

已知分离度 R 正比于柱长的平方根,增加柱长对分离有利。但柱长增加,各组分的保留时间增加,分析时间延长;柱长增加,柱阻力增加,操作不便。因此只要达到分离目的,应尽可能采用较短的柱。一般常用的柱长为 1~3m。柱内径小,柱效能高。常用的填充柱内径为 3~4mm。

5. 气化温度的选择

液体试样进样后要求能迅速气化。适当提高气化温度对分离和定量测定有利。一般选择比柱温高 30℃~70℃,而与试样的平均沸点相近。但热稳定性差的试样,气化温度不宜过高,以防试样分解。

10.4 气相色谱定性和定量方法

10.4.1 定性方法

气相色谱定性分析的目的是确定试样的组成,即确定每个色谱峰所代表的物质。现简介常用的几种方法。

(1) 利用保留值的定性分析法

经理论分析和实验证明,在固定相和操作条件严格固定不变时,每种物质都有确定的调整保留值($t'R_{或}$ $V'R$),该保留值一般不受其他组分的影响,可用作定性的指示。如待测组分的保留值与在相同的实验条件下测得的纯物质的保留值相同,

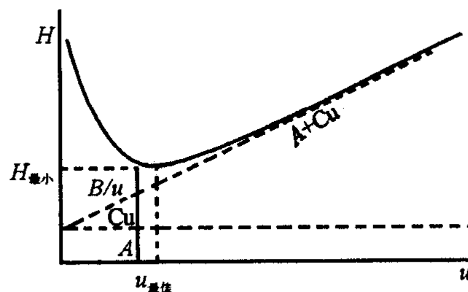


图 10-7 塔板高度 H 与载气线速 u 的关系

则可认为它们属于同一物质。但有时不同物质在同一色谱柱上具有相同的保留值，这时可用“双柱定性法”加以鉴别，即再用另一根不同极性固定液的色谱柱进行分析，如果仍获得相同的保留值，则它们属同一物质。

(2) 利用加入纯物质以增加峰高的定性分析法

当两相邻组分的保留值接近时，且操作条件不易控制稳定，可以将纯物质直接加入试样中，如果某一组分的峰高增加，表示该色谱峰与纯物质属同一物质。有时不同物质在同一色谱柱上有相同的保留值，可用“双柱定性法”鉴别。

(3) 利用相对保留值的定性分析法

已知相对保留值 r_{21}是一种物质的调整保留值与另一种物质的调整保留值之比。各种组分在某种固定液中，对某种标准物质的相对保留值可从文献上查到，测出试样各组分对该种标准物质的相对保留值，与文献记载的相对保留值对照，可以确定被测组分。注意实验所使用的固定液及柱温与文献上所记载的应保持一致。

10.4.2 定量分析法

进入检测器的组分量(质量 m 或浓度 c)与色谱峰面积(A)或峰高(h)成正比，这是定量的依据。用数学式表示为：

$$m_i = f_i A_i \qquad (10-18)$$

式中：f_i 为定量校正因子。可见，色谱定量就是要准确测量色谱峰的面积，并求出定量校正因子。

1. 峰面积的测量

峰面积的测量直接关系到定量分析的准确度，常用的计算方法如下：

(1) 峰高乘半峰宽法

当色谱峰对称时，用等腰三角形面积计算法

$$A = h \cdot Y_{1/2} \qquad (10-19)$$

这样测得的峰面积为实际峰积的 0.95 倍，因此实际峰面积应为：

$$A = 1.065 h \cdot Y_{1/2} \qquad (10-20)$$

(2) 峰高乘平均峰宽法

此法可用于不对称峰。在峰高 0.15 和 0.85 处分别测出峰宽，取平均值得平均峰宽，由下式计算峰面积：

$$A = h \cdot \frac{1}{2}(Y_{0.15} + Y_{0.85}) \qquad (10-21)$$

此法虽麻烦，但结果较准。

(3) 峰高乘保留时间法

在一定操作条件下，同系物的半峰宽与保留时间成正比，即

$$Y_{1/2} \propto t_R \qquad Y_{1/2} = b t_R$$

$$A = h \cdot Y_{1/2} = h \cdot b \cdot t_R \qquad (10-22)$$

在作相对计算时，b 可以约去。这样就可用峰高与保留时间的乘积表示峰面积的大小。此法适用于狭窄峰面积的测量。

(4) 剪纸称重法

把色谱峰剪下来称重,每个峰的质量代表峰面积。该法适用于不对称峰和分离不完全的峰。但操作费时,且破坏了整个色谱峰图。非特殊情况不用此法。

(5) 自动积分仪测量峰面积法

自动测出一曲线包围的面积。此法快速、准确。数字积分仪对峰面积的数据和保留时间能自动打印出来。给测量峰面积带来极大的方便。

当各种操作条件,如色谱柱、温度和流速等严格保持不变时,在一定进样的范围内色谱峰的半宽度不变。此时 $m_i = f_i h \cdot Y_{1/2} = h \cdot K$。因此也可直接用峰高来进行定量测定。

峰高定量法快速、简便,对于狭窄峰,比面积定量法更准确。

2. 定量校正因子的求法

已知 $m_i = f_i A$,即

$$f_i = \frac{m_i}{A_i} \doteq \frac{1}{S_i} \qquad (10-23)$$

式中:f_i 称为绝对校正因子,其含义是与单位峰面积相当的物质量。但它不易准确测定,所以无法直接应用。在定量分析中常用的是相对校正因子,即组分的与标准物质的绝对校正因子之比。

$$f' = \frac{f_i}{f_s} = \frac{m_i/A_i}{m_s/A_s} = \frac{A_s}{A_i} \cdot \frac{m_i}{m_s} \qquad (10-24)$$

而当单位相同时,相对响应值为相对校正因子的倒数,即

$$S'_i = \frac{1}{f'_i} = \frac{A_i}{A_s} \cdot \frac{m_s}{m_i}$$

式中:A_i 和 A_s 分别为组分 i 与标准物 s 的峰面积;m_i 和 m_s 分别为组分 i 和标准物 s 的量。当 m 用重量单位时,f' 称为相对重量校正因子(常用 f_w 表示)。当 m 用摩尔或体积单位时,f' 称为相对摩尔校正因子或相对体积校正因子(常用 f_M 或 f_V 表示)。

f' 的实际测量方法是,准确称取一定量的某待测组分的纯物质(m_i)和标准纯物质(m_s),混合后取一定量,在实验条件下注入色谱柱。出峰后分别测量出 A_i 和 A_s,再由式(10-24)计算出 f'。

校正因子一般可从文献上查到。

3. 几种常用的定量方法

(1) 归一化法

当试样中所有组分都能流出色谱柱,且在色谱图上都能显示色谱峰时,可用此法计算组分含量:

$$\%c_i = \frac{m_i}{m_1 + m_2 + m_3 + \cdots + m_n} \times 100 = \frac{f_i A_i}{\sum_{i=1}^{n} f'_i A_i} \qquad (10-25)$$

式中:f'_i 如用 f'_w,则得组分的质量百分含量;f'_i 用 f_M,则得摩尔百分含量。

当测量参数为峰高时,也可用峰高归一化法计算组分含量,即

$$\%c_i = \frac{f''_i \cdot h_i}{\sum_{i=1}^{n} f''_i \cdot h_i} \qquad (10-26)$$

式中：f''_i 为峰高校正因子，必须自行测定，测定方法与峰面积校正因子相同。

(2) 内标法

当试样中所有组分不能全部出峰，或只要求测定试样中某个或某几个组分时，可用此法。

其方法是准确称取一定量的试样，加入一定量的选定的标准物(称内标物)，根据内标物和试样的质量以及色谱图上相应的峰面积，计算待测组分的含量。内标物应是试样中不存在的纯物质，加入的量应接近待测组分的量。内标物的色谱峰应位于待测组分色谱峰附近或几个待测组分色谱峰的中间。

设称取的试样质量为 Wg，加入内标物质量为 m_sg，待测物和内标物的峰面积分别为 A_i 和 A_s，质量校正因子分别为 f'_i 和 f'_s。

由于

$$\frac{m_i}{m_s} = \frac{f'_i A_i}{f'_s A_s}$$

即

$$m_i = m_s \cdot \frac{f'_i A_i}{f'_s A_s}$$

所以

$$\%c_i = \frac{m_s \cdot \frac{f'_i A_i}{f'_s A_s}}{W} \times 100 \qquad (10-27)$$

内标法常以内标物为基准，即 $f'_s = 1.0$，则

$$\%c_i = \frac{m_s \cdot f'_i \cdot A_i}{W \cdot A_s} \times 100 \qquad (10-28)$$

式(10-28)的峰面积也可以峰高代替，则

$$\%c_i = \frac{m_s \cdot f''_i \cdot h_i}{W \cdot h_i} \times 100 \qquad (10-29)$$

内标法的优点是定量准确，且不像归一化法在使用上有限制。若固定试样的称取量，加入恒定量的内标物，则式(10-28)可简化为：

$$\%c_i = \frac{A_i}{A_s} \times 常数 \qquad (10-30)$$

以$\%c_i$ 对$\frac{A_i}{A_s}$作图，可得一条通过原点的直线，即内标标准曲线。作标准曲线的方法是，将待测组分的纯物质配成不同浓度的标准溶液，取固定量的标准溶液和内标物，混合后进行分析，测出 A_i 和 A_s，用$\frac{A_i}{A_s}$对标准溶液浓度作图，如图 10-8 所示。分析时，称取与标准曲线相同量的试样和内标物，测出其峰面积比，由标准曲线即可查出待测组分含量。

利用内标标准曲线法进行定量测定，无需另外测定校正因子，消除了某些操作条件的影响，也不需要定量进样，很适于液体分析。

(3) 外标法

外标法也称已知样校正法或标准曲线法。称取纯物质配成一系列不同浓度的标准溶

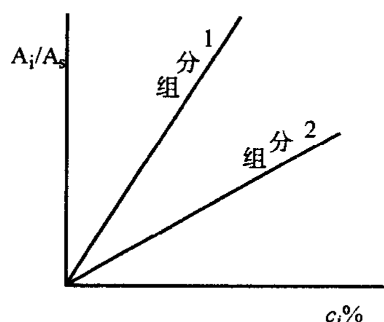


图 10-8 内标法标准曲线图

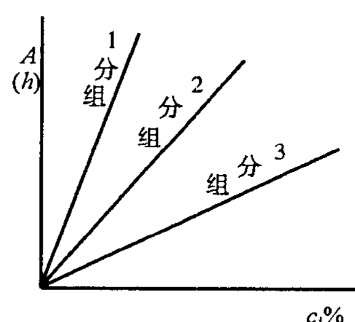


图 10-9 外标法标准曲线图

液，分别取一定体积注入色谱仪，得到色谱图，测出峰面积，作出峰面积（或峰高）和浓度的关系曲线，即标准曲线，如图 10-9 所示。然后在同样操作条件下进入相同量（一般为体积）的未知试样，从色谱图上测出峰面积（或峰高），由上述标准曲线查出待测组分的浓度。

当试样中待测组分浓度变化不大时（如工厂控制分析），可不必作标准曲线，用单点校正法。即配制一个与待测组分含量十分接近的标准样，标准样的含量为 c_s，取相同量的标准样和试样分别注入色谱仪，得相应的峰面积和，由待测组分和标准样的峰面积比（或峰高比）可求出待测物含量，即

$$\frac{c_i\%}{c_s\%}=\frac{A_i}{A_s}$$

$$c_i\%=\frac{A_i}{A_s}\cdot c_s\%$$

采用外标法，操作和计算都简便，不必用校正因子。但要求操作条件稳定，进样量重复性好。

[例 10-2] 以 DNP 为固定液分析苯、甲苯、乙苯、二甲苯混合物中各组分的含量，在一定色谱条件下得色谱图，如图 10-10 所示。经测得各组分的峰高及峰高校正因子如下表。试计算试样中各组分的含量。

组分	苯	甲苯	乙苯	二甲苯
峰高(mm)	103.8	119.0	66.8	44.0
峰高校正因子 f''	1.00	1.99	4.16	5.21

解： 用峰高归一化法定量

$$\%苯=\frac{103.8\times1.00}{103.8\times1.00+119.0\times1.99+66.8\times4.16+44.0\times5.21}\times100$$

$$=\frac{103.8}{848}\times100=12.2$$

$$\%甲苯=\frac{119.0\times1.99}{848}\times100=27.9$$

$$\%乙苯=\frac{66.8\times4.16}{848}\times100=32.8$$

$$\%二甲苯=\frac{44.0\times5.21}{848}\times100=27.0$$

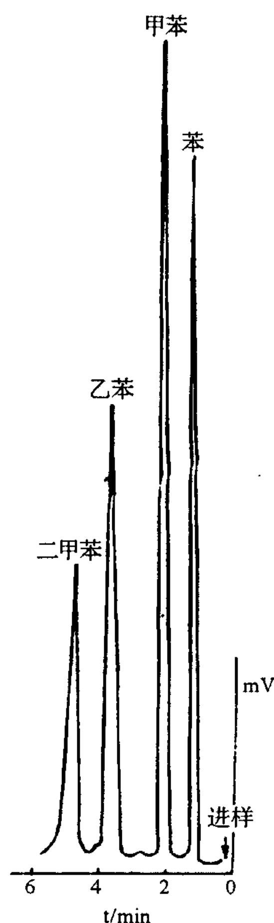


图 10 - 10　苯系混合物色谱图

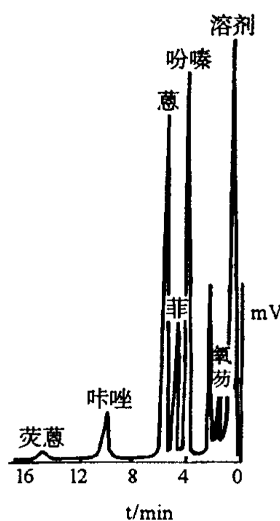


图 10 - 11　粗蒽色谱图

[例 10 - 3]　以液晶为固定液,在一定色谱条件下,测得某厂生产的粗蒽色谱图如图 10 - 11 所示。今测定其中蒽的含量,用吩嗪为内标。称取试样0.130g,加入内标吩嗪 0.0401g,溶解后取一份进样,得色谱图。从图上测得蒽峰高 51.6mm,吩嗪峰高 57.9mm。已知 $f''_i = 1.27, f''_s = 1.00$。求试样中蒽的百分含量。

解:　用峰高内标法进行定量测定。

$$\%蒽 = \frac{m_s \cdot f''_i \cdot h_i}{W \cdot h_s} = \frac{0.0401 \times 1.27 \times 51.6}{0.130 \times 57.9} \times 100 = 34.9$$

习　　题

1. 简单说明气相色谱分析的分离原理。

2. 简单说明气相色谱分析流程。

3. 分析某种试样时,两组分的相对保留值 $r_{21} = 1.05$,柱的有效塔板高度 $H = 1$mm,需要多长的色谱柱才能将组分完全分离(即 $R = 1.5$)?

4. 测得石油裂解气的色谱图(前四个组分为经过衰减 1/4 而得到),测定各组分的 f 值,并从色谱

图量出各组分的峰面积分别如下，用归一化法求各组分的百分含量。

出峰次序	空气	甲烷	二氧化碳	乙烯	乙烷	丙烯	丙烷
校正因子 f'	0.84	0.74	1.00	1.00	1.05	1.28	1.36
峰面积	34	214	4.5	278	77	250	47.3

5. 有一试样含有甲酸、乙酸、丙酸及水、苯等物质。称取试样 1.055g，以环已酮作内标，称取0.1907 g 环己酮加到试样中，混合均匀后，吸取此试样 3μL 进样，得到色谱图，从色谱图上测量各组分峰面积，已知 S' 值：

	甲酸	乙酸	环已酮	丙酸
峰面积	14.8	72.6	133	42.4
响应值 S'	0.261	0.562	1.00	0.938

求甲酸、乙酸、丙酸的百分含量各为多少？

6. 在测定苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯的峰高校正因子时，称取如下表所示各组分的纯物质。在一定色谱条件下，所得色谱图上各组分色谱峰的峰高如下表，求各组分的峰高校正因子 f''，以苯为标准。

	苯	甲苯	乙苯	邻二甲苯
重量(g)	0.5967	0.5478	0.6120	0.6680
峰高(mm)	180.1	84.4	45.2	49.0

7. 测定氯苯中的微量杂质苯、对二氯苯、邻二氯苯时，以甲苯为内标，先用纯物质绘制标准曲线，得如下数据。试根据这些数据绘制峰高比与质量比之间的关系曲线。

编号	甲苯	苯		对二氯苯		邻二氯苯	
	重量(g)	重量(g)	峰高比	重量(g)	峰高比	重量(g)	峰高比
1	0.0455	0.0056	0.234	0.0325	0.080	0.0243	0.031
2	0.0460	0.0104	0.424	0.0620	0.157	0.0420	0.055
3	0.0407	0.0134	0.608	0.0848	0.247	0.0613	0.097
4	0.0413	0.0207	0.838	0.1191	0.334	0.0878	0.131

在分析未知试样时，称取氯苯试样 5.119g，加入内标 0.0421g，测得色谱图，从图上量取各色谱峰的峰高，并求得峰高比如下。求试样中各杂质的百分含量。

苯峰高与甲苯峰高之比值为 0.341；

对二氯苯峰高与甲苯峰高之比值为 0.298；

邻二氯苯峰高与甲苯峰高之比值为 0.042。

附录 1

一些不同状态物质的标准生成焓

物质	$\frac{\Delta H^{\ominus}_{f,298}}{\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}}$	物质	$\frac{\Delta H^{\ominus}_{f,298}}{\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}}$
$Ag(s)$	0	$Ca(OH)_2(s)$	-986.09
$AgCl(s)$	-127.07	$CaSO_4(s)$	-1434.11
$AgI(s)$	-61.84	$CaSO_4 \cdot 2H_2O(s)$	-2022.63
$Al(s)$	0	$Co(s,\alpha)$	0
$AlCl_3(s)$	-704.2	$CoCl_2(s)$	-321.5
$Al_2O_3(s,\alpha)$	-1675.7	$Cr(s)$	0
C(s,金刚石)	1.8966	$Cr_2O_3(s)$	-1139.7
(s,石墨)	0	$Cu(s)$	0
$Ca(s)$	0	$CuCl_2(s)$	-220.1
$CaCO_3(s)$	-1206.92	$CuO(s)$	-157.8
$CaO(s)$	-635.09	$Cu_2O(s)$	-168.6
$CuS(s)$	-53.1	$SiO_2(s,\alpha)$	-910.94
$Fe(s,\alpha)$	0	Sn(s,白)	0
$Fe_{0.947}O(s)$	-266.3	$SnO_2(s)$	-580.7
$FeO(s)$	-272.0	$Ti(s)$	0
$Fe_2O_3(s)$	-824.2	TiO_2(s,金红石)	-944.7
$Fe_3O_4(s)$	-1118.4	Zn	0
$Fe(OH)_2(s)$	-569.0	ZnO	-348.28
HgO(s,红)	-90.83	$C_6H_6COOH(s)$	-385.05
$I_2(s)$	0	$C_6H_{12}O_6(s)$	-1274.4
$K(s)$	0	$C_{12}H_{22}O_{11}(s)$	-2225.5
$KCl(s)$	-436.747	$Br_2(l)$	0
$Mg(s)$	0	$CCl_4(l)$	-135.44
$MgCl_2(s)$	-641.32	$C_6H_6(l)$	49.036
$MgO(s)$	-601.70	$CH_3OH(l)$	-239.03
$Mg(OH)_2(s)$	-924.54	$C_2H_5OH(l)$	-277.69
$Mn(s)$	0	$CH_3COOH(l)$	-487.0
$MnO(s)$	-385.32	$HNO_3(l)$	-174.1
$NH_4Cl(s)$	-314.43	$H_2O(l)$	-285.83
$Na(s)$	0	$H_2O_2(l)$	-187.78
$NaCl(s)$	-411.15	$Hg(l)$	0
$Na_2O(s)$	-414.22	$N_2H_4(l)$	50.63

（续表）

物质	$\frac{\Delta H_{f_{298}}^{\ominus}}{kJ \cdot mol^{-1}}$	物质	$\frac{\Delta H_{f_{298}}^{\ominus}}{kJ \cdot mol^{-1}}$
$NaOH(s)$	-425.609	$Br_2(g)$	30.91
$Ni(s)$	0	$CH_4(g)$	-74.848
$NiO(s)$	-239.7	$C_2H_2(g)$	226.75
$P(s,$白$)$	0	$C_2H_2(g)$	52.283
$Pb(s)$	0	$C_2H_6(g)$	-84.667
$PbCl_2(s)$	-359.40	$C_2H_6(g)$	-84.667
$PbO(s,$黄$)$	-215.33	$C_6H_6(g)$	82.927
$S(s,$正交$)$	0	$CO(g)$	-110.52
Si	0	$CO_2(g)$	-393.50
$Cl_2(g)$	0	$Ba^{2+}(aq)$	-537.64
$F_2(g)$	0	$Ca^{2+}(aq)$	-542.83
$H_2(g)$	0	$Mg^{2+}(aq)$	-466.85
$HCl(g)$	-92.307	$Fe^{2+}(aq)$	-89.1
$HF(g)$	-271.1	$Fe^{3+}(aq)$	-48.5
$H_2O(g)$	-241.82	$Cu^{2+}(aq)$	64.77
$H_2S(g)$	-20.63	$Zn^{2+}(aq)$	-153.89
$Hg(g)$	61.317	$Pb^{2+}(aq)$	-1.7
$I_2(g)$	62.438	$Mn^{2+}(aq)$	-220.75
$N_2(g)$	0	$Al^{2+}(aq)$	-531
$NH_3(g)$	-46.11	$OH^-(aq)$	-229.99
$NO(g)$	90.25	$F^-(aq)$	-332.63
$NO_2(g)$	33.18	$Cl^-(aq)$	-167.16
$O_2(g)$	0	$Br^-(aq)$	-121.54
$O_3(g)$	142.7	$I^-(aq)$	-55.19
$SO_2(g)$	-296.83	$H_2CO_3(aq)$	-699.65
$SO_3(g)$	-395.72	$HS^-(aq)$	-17.6
$H^+(aq)$	0.00	$HCO_3^-(aq)$	-691.99
$Na^+(aq)$	-240.12	$NO_3^-(aq)$	-307.36
$K^+(aq)$	-252.38	$AlO_3^-(aq)$	-88.8
$Ag^+(aq)$	105.58	$S^{2-}(aq)$	33.1
$NH_4^+(aq)$	-132.51	$SO_4^{2-}(aq)$	-909.27
$NH_3((aq))$	-80.29	$CO_3^{2-}(aq)$	-677.14

* 本表所列数据，除部分有机化合物的以外，均系根据 Robert C. Weast, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 63rd ed., 1982～83, D-46～100 所列以 $kacl \cdot mol^{-1}$ 或 $cal \cdot mol^{-1}$ 为单位的数据乘以 4.184 而得到的。

附录 2

弱酸和弱碱的电离常数

弱酸的电离常数(①为 $K_{a1}^\ominus$,②为 $K_{a2}^\ominus$,③为 $K_{a3}^\ominus$)

名　称	温度(℃)	电离常数 $K_a^\ominus$	$pK_a^\ominus$
砷酸 H_3AsO_4	18	①$5.6\times10^{-3}$	2.25
		②$1.7\times10^{-7}$	6.77
		③$3.0\times10^{-12}$	11.50
硼酸 H_3BO_3	20	5.7×10^{-10}	9.24
氢氰酸 HCN	25	6.2×10^{-10}	9.21
碳酸 H_2CO_3	25	①$4.2\times10^{-7}$	6.28
		②$5.6\times10^{-11}$	10.25
铬酸 H_2CrO_4	25	1.8×10^{-1}	0.74
		3.2×10^{-4}	6.49
氢氟酸 HF	25	3.5×10^{-4}	3.46
亚硝酸 HNO_2	25	4.6×10^{-4}	3.37
磷酸 H_3PO_4	25	①$7.6\times10^{-3}$	2.12
		②$6.3\times10^{-8}$	7.20
		③$4.4\times10^{-13}$	12.36
硫化氢 H_2S	25	①$1.3\times10^{-7}$	6.89
		②$7.1\times10^{-15}$	14.15
亚硫酸 H_2SO_3	18	①$1.5\times10^{-2}$	1.82
		②$1.0\times10^{-7}$	7.00
硫酸 H_2SO_4	25	②$1.0\times10^{-2}$	1.99
甲酸 HCOOH	20	1.8×10^{-4}	3.74
醋酸 CH_3COOH	20	1.8×10^{-5}	4.74
一氯乙酸 CH_2ClOOH	25	1.4×10^{-3}	2.86
二氯乙酸 $CH2Cl_2COOH$	25	5.0×10^{-2}	1.30
三氯乙酸 CCl_3OOH	25	0.23	0.64
草酸 $H_2C_2O_4$	25	①$5.9\times10^{-2}$	1.23
		②$6.4\times10^{-5}$	4.19
琥珀酸$(CH_2COOH)_2$	25	①$6.4\times10^{-5}$	4.19
		②$2.7\times10^{-6}$	5.57
酒石酸CH(OH)COOH | CH(OH)COOH	25	①$9.1\times10^{-4}$	3.04
		②$4.3\times10^{-5}$	4.37
柠檬酸CH_2COOH | C(OH)COOH | CH_2COOH	18	①$7.4\times10^{-4}$	3.13
		②$1.7\times10^{-5}$	4.76
		③$4.0\times10^{-7}$	6.40
苯酚 C_6H_5OH	20	1.1×10^{-10}	9.95
苯甲酸 C_6H_5COOH	25	6.2×10^{-5}	4.21
水杨酸 $C_6H_4(OH)COOH$	18	①$1.07\times10^{-3}$	2.97
		②$4\times10^{-14}$	13.40
邻苯二甲酸 $C_6H_5(COOH)_2$	25	①$1.3\times10^{-3}$	2.89
		②$2.9\times10^{-6}$	5.54

弱碱的电离常数(①为 $K_{b1}^{\ominus}$,②为 $K_{b2}^{\ominus}$)

名　称	温度(℃)	电离常数 $K_a^{\ominus}$	$pK_a^{\ominus}$
氨水 $NH_3 \cdot H_2O$	25	1.8×10^{-5}	4.74
羟胺 NH_2OH	20	9.1×10^{-9}	8.04
苯胺 $C_6H_6NH_2$	25	4.6×10^{-10}	9.34
乙二胺 $H_2NCH_2CH_2NH_2$	25	①$8.5 \times 10^{-5}$	4.07
		②$7.1 \times 10^{-8}$	7.15
六次甲基四胺 $(CH_2)_6N_4$	25	1.4×10^{-9}	8.85
吡啶	25	1.7×10^{-9}	8.77
甲胺　CH_3NH_2	25	4.5×10^{-4}	3.34
乙胺　$C_2H_5NH_2$	20	6.4×10^{-4}	3.19
乙醇胺　$HOCH_2CH_2NH_2$	25	3.2×10^{-5}	4.50

附录 3

常用酸溶液和碱溶液的相对密度和浓度

酸溶液的相对密度和浓度

相对密度（15℃）$g \cdot ml^{-1}$	HCl 的浓度		HNO_3 的浓度		H_2SO_4 的浓度	
	g/100g	$mol \cdot L^{-1}$	g/100g	$mol \cdot L^{-1}$	g/100g	$mol \cdot L^{-1}$
1.02	4.13	1.15	3.70	0.6	3.1	0.3
1.04	8.16	2.3	7.26	1.2	6.1	0.6
1.05	10.2	2.9	9.0	1.5	7.4	0.8
1.06	12.2	3.5	10.7	1.8	8.8	0.9
1.08	16.2	4.8	13.9	2.4	11.6	1.3
1.10	20.0	6.0	17.1	3.0	14.4	1.6
1.12	23.8	7.3	20.2	3.6	17.0	2.0
1.14	27.7	8.7	23.3	4.2	19.9	2.3
1.15	29.6	9.3	24.8	4.5	20.9	2.5
1.19	37.2	12.2	30.9	5.8	26.0	3.2
1.20			32.3	6.2	27.3	3.4
1.25			39.8	7.9	33.4	4.3
1.30			47.5	9.8	39.2	5.2
1.35			55.8	12.0	44.8	6.2
1.40			65.3	14.5	50.1	7.2
1.42			69.8	15.7	52.2	7.6
1.45					55.0	8.2
1.50					59.8	9.2
1.55					64.3	10.2
1.60					68.7	11.2
1.65					73.0	12.3
1.70					77.2	13.4
1.84					95.6	18.0

碱溶液的相对密度和浓度

相对密度（15℃）	NH_3 的浓度		相对密度	NaOH 的浓度		KOH 的浓度	
	g/100g	$mol \cdot L^{-1}$		g/100g	$mol \cdot L^{-1}$	g/100g	$mol \cdot L^{-1}$
0.88	35.0	18.0	1.05	4.5	1.25	5.5	1.0
0.90	28.3	15	1.10	9.0	2.5	10.9	2.1
0.91	25.0	13.4	1.15	13.5	3.9	16.1	3.3
0.92	21.8	11.8	1.20	18.0	5.4	21.2	4.5
0.94	15.6	8.6	1.25	22.5	7.0	26.1	5.8
0.96	9.9	5.6	1.30	27.0	8.8	30.9	7.2
0.98	4.8	2.8	1.35	31.8	10.7	35.5	8.5

附录4

几种常用的缓冲溶液

pH	配　制　方　法
0	$1mol \cdot L^{-1}HCl$*
1	$0.1mol \cdot L^{-1}HCl$
2	$0.01mol \cdot L^{-1}HCl$
3.6	$NaAc \cdot 3H_2O$ 8g,溶于适量水中,加 $6mol \cdot L^{-1}HAc$ 134mL,稀释至 500mL
4.0	$NaAc \cdot 3H_2O$ 20g,溶于适量水中,加 $6mol \cdot L^{-1}HAc$ 134mL,稀释至 500mL
4.5	$NaAc \cdot 3H_2O$ 32g,溶于适量水中,加 $6mol \cdot L^{-1}HAc$ 68mL,稀释至 500mL
5.0	$NaAc \cdot 3H_2O$ 50g,溶于适量水中,加 $6mol \cdot L^{-1}HAc$ 34mL,稀释至 500mL
5.7	$NaAc \cdot 3H_2O$ 100g,溶于适量水中,加 $6mol \cdot L^{-1}HAc$ 13mL,稀释至 500mL
7	NH_4Ac 77g 用水溶解后,稀释至 500mL
7.5	NH_4Cl 60g,溶于适量水中,加 $15mol \cdot L^{-1}$氨水 1.4mL,稀释至 500mL
8.0	NH_4Cl 50g,溶于适量水中,加 $15mol \cdot L^{-1}$氨水 3.5mL,稀释至 500mL
8.5	NH_4Cl 40g,溶于适量水中,加 $15mol \cdot L^{-1}$氨水 8.8mL,稀释至 500mL
9.0	NH_4Cl 35g,溶于适量水中,加 $15mol \cdot L^{-1}$氨水 24mL,稀释至 500mL
9.5	NH_4Cl 30g,溶于适量水中,加 $15mol \cdot L^{-1}$氨水 65mL,稀释至 500mL
10.0	NH_4Cl 27g,溶于适量水中,加 $15mol \cdot L^{-1}$氨水 197mL,稀释至 500mL
10.5	NH_4Cl 9g,溶于适量水中,加 $15mol \cdot L^{-1}$氨水 175mL,稀释至 500mL
11	NH_4Cl 3g,溶于适量水中,加 $15mol \cdot L^{-1}$氨水 207mL,稀释至 500mL
12	$0.01mol \cdot L^{-1}NaOH$**
13	$0.1mol \cdot L^{-1}NaOH$

* Cl^- 对测定有妨碍时,可用 HNO_3。

* * Na^+ 对测定有妨碍时,可用 KOH。

附录 5

难溶化合物的溶度积常数(18℃～25℃)

难溶化合物	化　学　式	溶度积 $K_{sp}^{\ominus}$	$pK_{sp}^{\ominus}$
氢氧化铝	$Al(OH)_3$	2×10^{-32}	31.70
溴酸根	$AgBrO_3$	5.77×10^{-5}	4.24
溴化银	$AgBr$	5.0×10^{-15}	14.30
碳酸银	Ag_2CO_3	6.15×10^{-12}	11.21
氯化银	$AgCl$	1.56×10^{-10}	9.81
铬酸银	$AgCrO_4$	1.1×10^{-12}	11.96
氢氧化根	$AgOH$	1.52×10^{-8}	7.82
碘化银	AgI	1.5×10^{-16}	15.82
硫化银	Ag_2S	1.6×10^{-49}	48.80
硫氰酸银	$AgSCN$	0.49×10^{-12}	12.31
碳酸钡	$BaCO_3$	8.1×10^{-9}	8.09
铬酸钡	$BaCrO_4$	1.6×10^{-10}	9.80
草酸钡	$BaC_2O_4\cdot3\frac{1}{2}H_2O$	1.62×10^{-7}	6.79
硫酸钡	$BaSO_4$	1.10×10^{-10}	9.96
氢氧化铋	$Bi(OH)_3$	4.0×10^{-31}	30.51
氢氧化铬	$Cr(OH)_3$	5.4×10^{-31}	30.27
硫化镉	CdS	8.0×10^{-27}	26.10
碳酸钙	$CaCO_3$	2.8×10^{-9}	8.55
氟化钙	CaF_2	2.7×10^{-11}	10.57
草酸钙	$CaC_2O_4\cdot H_2O$	1.78×10^{-9}	8.75
硫酸钙	$CaSO_4$	9.1×10^{-6}	5.04
硫化钴	$CoS\alpha$	4×10^{-21}	20.40
硫化钴	$CoS\beta$	2×10^{-25}	24.70
碘酸铜	$CuIO_3$	1.4×10^{-7}	6.85
草酸铜	CuC_2O_4	2.87×10^{-8}	7.54
硫化铜	CuS	8.5×10^{-45}	44.07
溴化亚铜	$CuBr$	4.15×10^{-8}	7.38
氯化亚铜	$CuCl$	1.02×10^{-6}	5.99
碘化亚铜	CuI	1.1×10^{-12}	11.96
硫化亚铜	Cu_2S	2×10^{-47}	46.70
硫氰酸亚铜	$CuSCN$	4.8×10^{-15}	14.32

(续表)

难溶化合物	化学式	溶度积 $K_{sp}^{\ominus}$	$pK_{sp}^{\ominus}$
氢氧化铁	$Fe(OH)_3$	3.5×10^{-38}	37.46
氢氧化亚铁	$Fe(OH)_2$	1.0×10^{-15}	15.00
草酸亚铁	FeC_2O_4	2.1×10^{-7}	6.68
硫化亚铁	FeS	3.7×10^{-19}	18.43
硫化汞	HgS	$4\times10^{-53}\sim2\times10^{-49}$	52.4~48.7
溴化亚汞	$HgBr$	1.3×10^{-21}	20.89
氯化亚汞	Hg_2Cl_2	2×10^{-18}	17.70
碘化亚汞	Hg_2I_2	1.2×10^{-28}	27.92
磷酸铵镁	$MgNH_4PO_4$	2.5×10^{-13}	12.60
碳酸镁	$MgCO_3$	2.6×10^{-5}	4.58
氟化镁	MgF_2	7.1×10^{-9}	8.15
氢氧化镁	$Mg(OH)_2$	1.2×10^{-11}	10.92
草酸镁	MgC_2O_4	8.57×10^{-5}	4.07
氢氧化锰	$Mn(OH)_2$	4.5×10^{-13}	12.35
硫化锰	MnS	1.4×10^{-15}	14.85
氢氧化镍	$Ni(OH)_2$	6.5×10^{-18}	17.19
碳酸铅	$PbCO_3$	3.3×10^{-14}	13.48
铬酸铅	$PbCrO_4$	1.77×10^{-14}	13.75
氟化铅	PbF_2	3.2×10^{-8}	7.49
草酸铅	PbC_2O_4	2.74×10^{-11}	10.56
氢氧化铅	$Pb(OH)_2$	1.2×10^{-15}	13.92
硫酸铅	$PbSO_4$	1.06×10^{-8}	7.97
硫化铅	PbS	3.4×10^{-28}	27.47
碳酸锶	$SrCO_3$	1.6×10^{-9}	8.80
氟化锶	SrF_2	2.8×10^{-9}	8.55
草酸锶	SrC_2O_4	5.61×10^{-8}	6.42
硫酸锶	$SrSO_4$	3.81×10^{-7}	6.42
氢氧化锡	$Sn(OH)_4$	1×10^{-57}	57.00
氢氧化亚锡	$Sn(OH)_2$	3×10^{-27}	26.52
氢氧化钛	$TiO(OH)_2$	1×10^{-29}	29.0
氢氧化锌	$Zn(OH)_2$	1.2×10^{-17}	16.92
草酸锌	ZnC_2O_4	1.35×10^{-9}	8.87
硫化锌	$ZnS(\beta)$	2.5×10^{-22}	21.60

附录 6

金属离子配合物的稳定常数

金属离子	离子强度	n	$\lg\beta_n$
氨配合物			
Ag^{+}	0.1	1,2	3.40,7.40
Cd^{2+}	0.1	1,…,6	2.60,4.60,6.04,6.92,6.6,4.9
Co^{2+}	0.1	1,…,6	2.05,3.62,4.61,5.31,5.43,4.76
Cu^{2+}	2	1,…,4	4.13,7.61,10.48,12.59
Ni^{2+}	0.1	1,…,6	2.75,4.95,6.64,7.79,8.50,8.49
Zn^{2+}	0.1	1,…,4	2.27,4.61,7.01,9.06
氟配合物			
Al^{2+}	0.53	1,…,6	6.1,11.15,15.0,17.7,19.4,19.7
Fe^{3+}	0.5	1,2,3	5.2,9.2,11.9
Th^{4+}	0.5	1,2,3	7.7,13.5,18.0
TiO^{2+}	3	1,…,4	5.4,9.8,8,13.7,17.4
Sn^{4+}	*	6	25
Zr^{4+}	2	1,2,3	8.8,16.1,21.9
氯配合物			
Ag^{+}	0.2	1,…,4	2.9,4.7,5.0,5.9
Hg^{2+}	0.5	1,…,4	6.7,13.2,14.1,15.1
碘配合物			
Cd^{2+}	*	1,…,4	2.4,3.4,5.0,6.15
Hg^{2+}	0.5	1,…,4	12.9,23.8,27.6.29.8
溴配合物			
Ag^{+}	0	1,…,4	4.38,7.33,8.00,8.73
Cu^{+}	0	1	5.89
Cu^{2+}	3	1,…,4	1.57,2.34,3.32,3.70
Hg^{2+}	0.5	1,…,4	9.05,17.32,19.74,21.00
Bi^{3+}	2.3	1,…,4	4.30,5.55,5.89,7.82,－,9.70
氰配合物			
Ag^{+}	0－0.3	1,…,4	－,21.1,21.9,20.7
Cd^{2+}	3	1,…,4	5.5,10.6,15.3,18.9
Cu^{+}	0	1,…,4	－,24.0,28.6,30.3
Fe^{2+}	0	6	35.4
Fe^{3+}	0	6	43.6
Hg^{2+}	0.1	1,…,4	18.0,34.7,38.5,41.5
Ni^{2+}	0.1	4	31.3
Zn^{2+}	0.1	4	16.7

（续表）

金属离子	离子强度	n	$\lg\beta_n$
硫氰酸配合物			
Ag^{+}	2.2	1,…,4	–,7.57,9.08,10.08
Fe^{3+}	*	1,…,5	2.3,4.2,5.6,6.4,6.4
Cu^{+}	5	1,…,4	–,11.0,10.9,10.5
Hg^{2+}	1	1,…,4	–,16.1,19.0,20.9
硫代硫酸配合物			
Ag^{+}	0	1,2	8.82,13.5
Cu^{+}	0.8	1,2,3	10.35,10.27,13.71
Hg^{2+}	0	1,2	29.86,32.26
Pb^{2+}	0	1,2	5.1,6.4
草酸配合物			
Al^{3+}	0	1,2,3	7.26,13.0,16.0
Co^{2+}	0	1,2,3	4.79,6.7,9.7
Cd^{2+}	0.5	1,2	2.9,4.7
Cu^{2+}	0.5	1,2	4.5,8.0
Fe^{3+}	0	1,2,3	9.4,16.2,20.2
Mn^{2+}	2	1,2,3	9.98,16.57,19.42
Th^{4+}	0.1	1,…,4	–,–,–,24.5
Ni^{2+}	0.1	1,2,3	5.3,7.64,8.5
Zn^{2+}	0.5	1,2,3	4.89,7.60,8.15
柠檬酸配合物			
Al^{3+}	0.5	1	20.0
Cu^{2+}	0.5	1	18
Fe^{3+}	0.5	1	25
Ni^{2+}	0.5	1	14.3
Pb^{2+}	0.5	1	12.3
Zn^{2+}	0.5	1	11.4
磺基水杨酸配合物			
Al^{3+}	0.1	1,2,3	12.9,22.9,29.0
Cu^{2+}	0.1	1,2	9.52,16.45
Fe^{3+}	3	1,2,3	14.4,25.2,32.2
乙酰丙酮配合物			
Al^{3+}	0.1	1,2,3	8.1,15.7,21.2
Cu^{2+}	0.1	1,2	7.8,14.3
Fe^{3+}	0.1	1,2,3	9.3,17.9,25.1

(续表)

金属离子	离子强度	n	$\lg\beta_n$
邻二氮菲配合物			
Ag^{+}	0.1	1,2	5.02,12.07
Cd^{2+}	0.1	1,2,3	6.4,11.6,15.8
Co^{2+}	0.1	1,2,3	7.0,13.7,20.1
Cu^{2+}	0.1	1,2,3	9.1,15.8,21.0
Fe^{2+}	0.1	1,2,3	5.9,11.1,21.3
Hg^{2+}	0.1	1,2,3	-,19.65,23.35
Ni^{2+}	0.1	1,2,3	8.8,17.1,24.8
Zn^{2+}	0.1	1,2,3	6.4,12.15,17.0
乙二胺配合物			
Ag^{+}	0.1	1,2	4.7,7.7
Cd^{2+}	0.1	1,2	5.47,10.02
Cu^{2+}	0.1	1,2	10.55,19.60
Co^{2+}	0.1	1,2,3	5.89,10.72,13.82
Fe^{2+}	0.4	1,2,3	4.34,7.65,9.70
Hg^{2+}	0.1	2	23.42
Ni^{2+}	0.1	1,2,3	7.66,14.06,18.59
Zn^{2+}	0.1	1,2,3	5.71,10.37,12.08
羟基配合物			
Al^{3+}	2	1,…,4	-,-,-,33.3
Cd^{2+}	3	1,…,4	4.3,7.7,10.3,12.0
Co^{2+}	0.1	1,2,3	5.1,-,10.2
Fe^{3+}	3	1,2	11.0,21.7
Pb^{2+}	0.3	1,2,3	6.2,10.3,13.3
Zn^{2+}	0	1,…,4	4.4,10.1,14.2,15.5

附录 7

电极电势常数(18℃~25℃)

附录 7.1 标准电极电势常数

半 反 应	$\varphi^{\ominus}$(v)
$Li^{+} + e \rightleftharpoons Li$	-3.045
$K^{+} + e \rightleftharpoons K$	-2.924
$Ba^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ba$	-2.90
$Si^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sr$	-2.89
$Ca^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ca$	-2.76
$Na^{+} + e \rightleftharpoons Na$	-2.7109
$Mg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mg$	-2.375
$Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$	-1.076
$ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e \rightleftharpoons Zn + 4OH^-$	-1.216
$Mn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mn$	-1.18
$Sn(OH)_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons HSnO_2^- + 3OH^- + H_2O$	-0.96
$SO_4^{2-} + H_2O + 2e \rightleftharpoons SO_3^{2-} + 2OH^-$	-0.92
$TiO_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons Ti + 2H_2O$	-0.89
$2H_2O + 2e \rightleftharpoons H_2 + 2OH^-$	-0.828
$HSnO_2^- + H_2O + 2e \rightleftharpoons Sn + 3OH^-$	-0.79
$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$	-0.7628
$Cr^{3+} + 2e \rightleftharpoons Cr$	-0.74
$AsO_4^{3-} + 2H_2O + 2e \rightleftharpoons AsO_2^- + 4OH^-$	-0.71
$S + 2e \rightleftharpoons S^{2-}$	-0.508
$2CO_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2C_2O_4$	-0.49
$Cr^{3+} + e \rightleftharpoons Cr^{2+}$	-0.41
$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$	-0.409
$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd$	-0.4026
$Cu_2O + H_2O + 2e \rightleftharpoons 2Cu + 2OH^-$	-0.361
$Co^{2+} + 2e \rightleftharpoons Co$	-0.28
$Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni$	-0.246
$AgI + e \rightleftharpoons Ag + I^-$	-0.15
$Sn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sn$	-0.1364
$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$	-0.1263

(续表)

半 反 应	$\varphi^{\ominus}$(v)
$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e \rightleftharpoons Cr(OH)_3 + 5OH^-$	-0.12
$Ag_2S + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2Ag + H_2S$	-0.0366
$Fe^{3+} + 3e \rightleftharpoons Fe$	-0.036
$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$	0.0000
$NO_3^- + H_2O + 2e \rightleftharpoons NO_2^- + 2OH^-$	0.01
$TiO^{2+} + 2H^+ + e \rightleftharpoons Ti^{3+} + H_2O$	0.10
$S_4O_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$	0.09
$AgBr + e \rightleftharpoons Ag + Br^-$	0.10
$S + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2S$(水溶液)	0.141
$Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+}$	0.15
$Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu^+$	0.158
$BiOCl + 2H^+ + 3e \rightleftharpoons Bi + Cl^- + H_2O$	0.1583
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2SO_3 + H_2O$	0.20
$AgCl + e \rightleftharpoons Ag + Cl^-$	0.22
$IO_3^- + 3H_2O + 6e \rightleftharpoons I^- + 6OH^-$	0.26
$Hg_2Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$ $(0.1mol \cdot L^{-1} NaOH)$	0.2682
$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$	0.3402
$VO^{2+} + 2H^+ + e \rightleftharpoons V^{3+} + H_2O$	0.36
$Fe(CN)_6^{3-} + e \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$	0.36
$2H_2SO_3 + 2H^+ + 4e \rightleftharpoons S_2O_3^{2-} + 3H_2O$	0.40
$Cu^+ + e \rightleftharpoons Cu$	0.522
$I_3^- + 2e \rightleftharpoons 3I^-$	0.5338
$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^-$	0.535
$IO_3^- + 2H_2O + 4e \rightleftharpoons IO^- + 4OH^-$	0.56
$MnO_4^- + e \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	0.56
$H_2AsO_4 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons HASO_2 + 2H_2O$	0.56
$MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^-$	0.58
$O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2O_2$	0.682
$Fe^{3+} + 2e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0.77
$Hg_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2Hg$	0.7961
$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$	0.7994
$Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg$	0.851

（续表）

半　反　应	$\varphi^{\ominus}$(v)
$2Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$	0.907
$NO_3^- + 3H^+ + 2e \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$	0.94
$NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons NO + 2H_2O$	0.96
$HNO_2 + H^+ + e \rightleftharpoons NO + H_2O$	0.99
$VO_2^+ + 2H^+ + e \rightleftharpoons VO^{2+} + H_2O$	1.00
$N_2O_4 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2NO + 2H_2O$	1.03
$Br_2 + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$	1.08
$IO_3^- + 6H^+ + 6e \rightleftharpoons I^- + 3H_2O$	1.085
$IO_3^- + 6H^+ + 5e \rightleftharpoons 1/2I_2 + 3H_2O$	1.105
$MnO_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	1.23
$O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O$	1.23
$Au^{3+} + 2e \rightleftharpoons Au^+$	1.29
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 4e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1.33
$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$	1.3583
$BrO_3^- + 6H^+ + 6e \rightleftharpoons Br^- + 3H_2O$	1.44
$Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$	1.443
$ClO_3^- + 6H^+ + 6e \rightleftharpoons Cl^- + 3H_2O$	1.45
$PbO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	1.46
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1.491
$Mn^{3+} + e \rightleftharpoons Mn^{2+}$	1.51
$BrO_3^- + 6H^+ + 5e \rightleftharpoons 1/2Br_2 + 3H_2O$	1.52
$HClO + H^+ + e \rightleftharpoons 1/2Cl_2 + 2H_2O$	1.63
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	1.679
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2H_2O$	1.776
$Co^{3+} + e \rightleftharpoons Co^{2+}$	1.842
$S_2O_8^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	2.00
$O_3 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons O_2 + H_2O$	2.07
$F_2 + 2e \rightleftharpoons 2F^-$	2.37

附录 7.2 条件标准电极电势 $\varphi^{\ominus'}$

半 反 应	$\varphi^{\ominus}$(v)	介质
$Ag(II) + e \rightleftharpoons Ag^+$	1.927	$4mol \cdot L^{-1} HNO_3$
$Ce(IV) + e \rightleftharpoons Ce(III)$	1.70	$1mol \cdot L^{-1} HClO_4$
	1.61	$1mol \cdot L^{-1} HNO_3$
	1.44	$0.5mol \cdot L^{-1} H_2SO_4$
	1.28	$1mol \cdot L^{-1} HCl$
$Co^{3+} + e \rightleftharpoons Co^{2+}$	1.85	$4mol \cdot L^{-1} HNO_3$
Co(乙二胺)$_3^{3+}$ + e ⇌ Co(乙二胺)$_3^{2+}$	-0.2	$0.1mol \cdot L^{-1} KNO_3$ + $0.1mol \cdot L^{-1}$乙二胺
$Cr(III) + e \rightleftharpoons Cr(II)$	0.4	$5mol \cdot L^{-1} HCl$
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1.00	$1mol \cdot L^{-1} HCl$
	1.025	$1mol \cdot L^{-1} HClO_4$
	1.08	$3mol \cdot L^{-1} HCl$
	1.05	$2mol \cdot L^{-1} HCl$
	1.15	$4mol \cdot L^{-1} H_2SO_4$
$CrO_4^{2-} + 2H_2O + 3e \rightleftharpoons CrO_2^- + 4OH^-$	-0.12	$1mol \cdot L^{-1} NaOH$
$Fe(III) + e \rightleftharpoons Fe(II)$	0.73	$1mol \cdot L^{-1} HClO_4$
	0.71	$0.5mol \cdot L^{-1} HCl$
	0.68	$1mol \cdot L^{-1} H_2SO_4$
	0.68	$1mol \cdot L^{-1} HCl$
	0.46	$2mol \cdot L^{-1} H_3PO_4$
	0.51	$1mol \cdot L^{-1} HCl$ + $0.25mol \cdot L^{-1} H_3PO_4$
$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_3AsO_3 + H_2O$	0.557	$1mol \cdot L^{-1} HCl$
	0.557	$1mol \cdot L^{-1} HClO_4$
$Fe(EDTA)^- + e \rightleftharpoons Fe(EDTA)^{2-}$	0.12	$0.1mol \cdot L^{-1}$ EDTA pH4～6
$Fe(CN)_6^{3-} + e \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$	0.48	$0.01mol \cdot L^{-1} HCl$
	0.56	$0.1mol \cdot L^{-1} HCl$
	0.71	$1mol \cdot L^{-1} HCl$
	0.72	$1mol \cdot L^{-1} HClO_4$
I_2(水) + 2e ⇌ $2I^-$	0.628	$1mol \cdot L^{-1} H^+$
$I_3 + 2e \rightleftharpoons 3I^-$	0.545	$1mol \cdot L^{-1} H^+$
$MnO_4^- + 8H^- + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1.45	$1mol \cdot L^{-1} HClO_4$
	1.27	$8mol \cdot L^{-1} H_3PO_4$
$Os(VIII) + 4e \rightleftharpoons Os(IV)$	0.79	$5mol \cdot L^{-1} HCl$
$SnCl_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons SnCl_4^{2-} + 2Cl^-$	0.14	$1mol \cdot L^{-1} HCl$
$Sn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sn$	-0.16	$1mol \cdot L^{-1} HClO_4$
$Sb(V) + 2e \rightleftharpoons Sb(III)$	0.75	$3.5mol \cdot L^{-1} HCl$
$Sb(OH)_6^- + 2e \rightleftharpoons SbO_2^- + 2OH^- + 2H_2O$	-0.428	$3mol \cdot L^{-1} NaOH$
$SbO_2^- + 2H_2O + 3e \rightleftharpoons Sb + 4OH^-$	-0.675	$10mol \cdot L^{-1} KOH$
$Ti(IV) + e \rightleftharpoons Ti(III)$	-0.01	$0.2mol \cdot L^{-1} H_2SO_4$
	0.12	$2mol \cdot L^{-1} H_2SO_4$
	-0.04	$1mol \cdot L^{-1} HCl$
	-0.05	$1mol \cdot L^{-1} H_3PO_4$
$Pb(II) + 2e \rightleftharpoons Pb$	-0.32	$1mol \cdot L^{-1} NaAc$
	-0.14	$1mol \cdot L^{-1} HClO_4$
$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons U(IV) + 2H_2O$	-0.41	$0.5mol \cdot L^{-1} H_2SO_4$

附录 8

一些化合物的摩尔质量(Mr)

化合物	Mr	化合物	Mr
$AgBr$	187.78	CO_2	44.01
$AgCl$	143.32	Cr_2O_3	151.99
$AgCN$	133.84	$Cu(C_2H_3O_2)_2\cdot 3Cu(AsO_2)S$	1013.80
Ag_2CrO_4	311.73	CuO	79.54
AgI	234.77	Cu_2O	143.09
$AgNO_3$	169.87	$CuSCN$	121.62
$AgSCN$	169.95	$CuSO_4$	159.60
Al_2O_3	101.96	$CuSO_4\cdot 5H_2O$	249.68
$Al_2(SO_4)_3$	342.15	$FeCl_3$	162.21
As_2O_3	197.84	$FeCl_3\cdot 6H_2O$	270.30
As_2O_5	229.84	FeO	71.85
$BaCO_3$	197.35	Fe_2O_3	159.69
BaC_2O_4	225.36	Fe_3O_4	231.54
$BaCl_2$	208.35	$FeSO_4\cdot H_2O$	169.96
$BaCl_2\cdot 2H_2O$	244.28	$FeSO_4\cdot 7H_2O$	278.01
$BaCrO_4$	253.33	$Fe_2(SO_4)_3$	399.87
BaO	153.34	$FeSO_4\cdot(NH_4)_2SO_4\cdot 6H_2O$	392.13
$Ba(OH)_2$	171.36	H_3BO_3	61.83
$BaSO_4$	233.40	HBr	80.91
$CaCO_3$	100.09	$H_2C_4H_4O_6$(酒石酸)	150.09
CaC_2O_4	128.10	HCN	27.03
$CaCl_2$	110.99	H_2CO_3	62.03
$CaCl_2\cdot H_2O$	129.00	$H_2C_2O_4$	90.04
CaF_2	78.08	$HCOOH$	126.07
$Ca(NO_3)_2$	164.09	HCl	46.03
CaO	56.08	$HClO_4$	36.46
$CaSO_4$	136.14	HF	100.46
$Ca(OH)_2$	74.09	HI	20.01
$Ca_3(PO_4)_2$	310.18	HNO_2	127.91
$Ce(SO_4)_2$	332.24	HNO_3	47.01
$Ce(SO_4)_2\cdot 2(NH_4)_2SO_4\cdot 2H_2O$	632.54	H_2O	63.01
CH_3COOH	60.05	H_2O_2	18.02
CH_3OH	32.04	H_3PO_4	34.02
CH_3COCH_3	58.08	H_2S	98.00
C_6H_5COOH	122.12	H_2SO_3	34.08
$C_6H_4COOHCOOK$	204.23	H_2SO_4	82.08
CH_3COONa	82.03	$HgCl_2$	98.08
C_6H_5OH	94.11	Hg_2Cl_2	271.50
$CCl_4(C_6H_7N)_3(PO_4\cdot$	2212.74	$KAl(SO_4)_2\cdot 12H_2O$	472.09
$12MoO_3)$磷钼酸喹啉			474.38
CCl_4	153.81		

（续表）

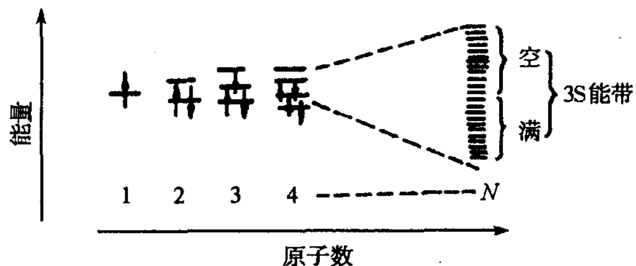
化合物	Mr	化合物	Mr
$KB(C_6H_5)_4$	358.33	$NaNO_2$	69.00
KBr	119.01	Na_2O	61.98
$KBrO_3$	167.01	$NaOH$	40.01
KCN	65.12	Na_3PO_4	163.94
K_2CO_3	138.21	Na_2S	78.04
KCl	74.56	$Na_2S \cdot 9H_2O$	240.18
$KClO_3$	122.55	Na_2SO_3	126.04
$KClO_4$	138.55	Na_2SO_4	142.04
K_2CrO_4	194.20	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	322.20
$K_2Cr_2O_7$	294.19	$Na_2S_2O_3$	158.10
$KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	254.19	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	248.18
$KHC_2O_4 \cdot H_2O$	146.14	Na_2SiF_6	188.06
KI	166.01	NH_3	17.03
KIO_3	214.00	NH_4Cl	53.49
$KIO_3 \cdot HIO_3$	389.92	$(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$	142.11
$KMnO_4$	158.04	$NH_3 \cdot H_2O$	35.05
KNO_2	85.10	$NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	482.19
K_2O	92.20	$(NH_4)_2HPO_4$	132.05
KOH	56.11	$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$	1876.53
$KSCN$	97.18	$NiC_8H_{14}O_4N_4$(丁二酮肟镍)	288.93
K_2SO_4	174.26	P_2O_5	141.95
$MgCO_3$	84.32	$PbCrO_4$	323.18
$MgCl_2$	95.21	PbO	223.18
$MgNH_4PO_4$	137.33	PbO_2	239.19
MgO	40.31	Pb_3O_4	685.57
$Mg_2P_2O_7$	222.60	$PbSO_4$	303.25
MnO	70.94	SO_2	64.06
MnO_2	86.94	SO_3	80.06
$Na_2B_4O_7$	201.22	Sb_2O_3	291.50
$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	381.37	SiF_4	104.08
$NaBiO_3$	279.97	SiO_2	60.08
$NaBr$	102.90	$SnCO_3$	147.63
$NaCN$	49.01	$SnCl_2$	189.60
Na_2CO_3	105.99	SnO_2	150.69
$Na_2C_2O_4$	134.00	TiO_2	79.90
$NaCl$	58.44	WO_3	231.85
$NaHCO_3$	84.01	$ZnCl_3$	136.29
NaH_2PO_4	119.98	ZnO	81.37
Na_2HPO_4	141.96	$Zn_2P_2O_7$	304.70
$Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$	372.26	$ZnSO_4$	161.43
(EDTA)二钠盐		$(NH_4)_2SO_4$	132.14
NaI	149.89		

附录 9

能带理论简介

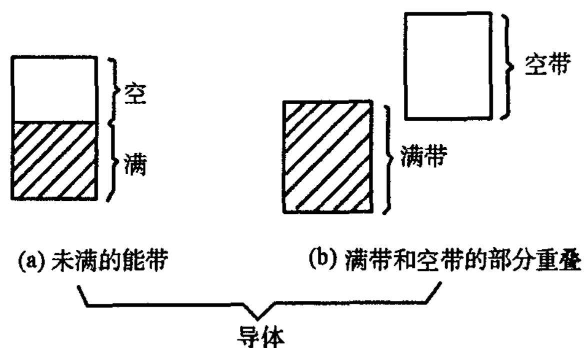
为了更好地了解金属的特性,必须进一步揭露金属键的特殊本质。金属晶体的原子虽然共用自由电子,带有共价键的性质,但金属的价电子数少,配位数高,例如具有体心立方晶体的金属钠,配位数是 8,价电子却只有一个,不可能形成 2 个原子共用 1 对电子的共价键。金属体中的价电子必须是属于整个金属晶体所有。现代的金属键理论之一是在分子轨道理论基础上发展起来的金属能带理论。

例如钠,如果两个钠原子形成 Na_2 分子,按照分轨道理论,若不考虑内层电子(由于内层电子不易成键,此处只考虑价电子的能带),两个 3s 原子轨道可组合形成两个分子轨道,即一个成键分子,轨道 s 3s 和一个反键分子轨道 s * 3s。随着原子数的增加,由此组合的相应的分子轨道数也增加。如果取 1 摩尔金属钠,含有 N 个钠原子(数量级 10^{23}),这时 N 个 3s 原子轨道可组合成 N 个分子轨道。由于 N 的数目十分庞大,这些分子轨道的能级之间相差极小,几乎连成一片,形成了具有一定上限和下限的能带。如附图 1 所示。



附图 1 金属钠中 3s 能带形成示意图

这样,在金属钠的晶体中由于 3s 原子轨道之间的相互作用,3s 轨道的能级发生了分裂,形成 3s 能带。对于 1 摩尔金属钠的 3s 能带中有 N 个分子轨道,按鲍利不相容原理可容纳 2N 个电子,而 1 摩尔金属钠只有 N 个电子,只能充满 3s 能带中能级较低的一半分子轨道,另一半是空的,此时,3s 能带是未满的能带,简称未满带,如附图 2(a)所示。



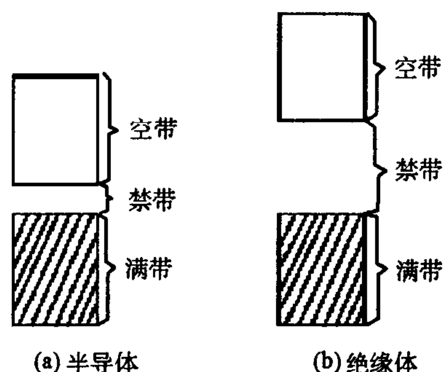
附图 2 金属晶体中能带示意图

这种未充满的能带的电子并不需要消耗多少能量即能跃入该未满带的空的分子轨道中去,沿整个晶体运动,这种电子就是通常所指的金属键的自由电子,使金属具有导电性。金属晶体中存在这种未满的能带是金属能导电的根本原因。

又如镁的 3s 能带是全充满的[参见附图 2(b)],这种能带叫满带。满带中的电子都已充满,即没有空轨道,电子无法跃迁,似乎不能导电。但镁的 3s 能带和 3p 能带有部分

重迭，3p 能带是一个没有电子占据的空带，3s 能带上的电子很容易跃入 3p 能带。一个满带和一个空带相互重迭的结果就好像连接成一个范围较大的未满带一样，所以镁和其它碱土金属都是导体。

绝缘体的价电子都处于满带，和相邻的空带之间有一个禁带（电子不可能出现的禁区）正像原子中电子不可能出现在相邻两个能级之间一样，如附图 3 所示。绝缘体的禁带宽度太大，如附图 3(b)，电子很难获得足够的外界电场的能量跃入空带而导电，如稀有气体和金刚石。半导体的价电子也处于满带，但它和相邻空带之间的禁带宽度较小，见附图 3(a)。常用的半导体，除单质半导体（如硅、锗、硒等外），还有化合物半导体如砷化镓（GaAs）、锑化铟（1nSb）、磷化铝（AlP）等。这些物质低温时是绝缘体。当升高温度时电子容易被激发越过禁带进入空带而导电。半导体的导电性和金属不一样，随温度的升高而增强。而金属的导电性因升高温度会使金属原子振动加剧，电子运动受阻而使导电性减弱。



附图 3　半导体和绝缘体中能带示意图

根据能带理论可以说明导体、半导体和绝缘体之间的区别。但绝缘体和半导体的区别不是绝对的。绝缘体在一般情况下是不导电的，但在相当高的温度或高的电压下，满带中的电子可能越过较宽的禁带，而使绝缘体转变为半导体。值得一提的是，稀有气体在高电压下，由于原子中电子激发而能导电，并能发出各种颜色的光，广泛应用于电光源制造。如日光灯管是将汞和氩气充入玻璃管制成的；航空、航海用的发红光的指示管中充的氖气；紫外灯管中充有氪气；“人造小太阳”就是在石英管中充有氙气的氙灯。金属的导电性随温度的降低而增加。当温度降低到某一接近绝对零度时，许多金属的电阻突然降到零，即导电率变得无限大，这种性质叫做超导电性。近年来，高温超导材料的研究取得了突破性进展。探索新的高温超导材料和实用化研究可能会导致许多科技领域和工业的重大变革。

参 考 资 料

[1] 倪静安主编．无机与分析化学．北京:化学工业出版社,1998

[2] 陈荣三,张树成,黄孟键,钱可萍编．无机与分析化学．高等教育出版社,1985

[3] 孟庆珍等编．无机化学．北京师范大学出版社,1988

[4] 华东化工学院．成都科技大学编．分析化学．北京:人民教育出版社,1989

[5] 钱桢观,谨识编著．无机与分析化学原理．杭州:浙江大学出版社,1991

[6] 彭崇慧,冯建章,张锡瑜编著．定量化学分析简明教程．北京大学出版社,1985

[7] 李俊义等编．分析化学学习指导．北京:高等教育出版社,1991

[8] 杨德俊编．络合滴定的理论和应用．北京:国防工业出版社,1966

[9] [美]W·L 乔利著,王盛水译．无机化学原理．北京:高等教育出版社,1988

[10] 高晶等编著．印刷材料．北京:印刷工业出版社,1987

[11] 张萌余等编．包装印刷概论．北京:印刷工业出版社,1990

[12] 陈中豪主编．包装材料．长沙:湖南大学出版社,1989

[13] 邓勃编著．数理统计方法在分析测试中的应用．北京:化学工业出版社,1984

[14] 罗登柏,大学化学,1987,2(6)

[15] 张道化,大学化学,1987,2(6)

[16] Gary D. Christian, Analytical Chemistry, 1980

[17] Harris W E, et al. An Introduction to Chemical Analysis, 1981

[18] 戎关镛,分析试验室,1984,5～6

IX 元素周期表

原子序数——92 U——元素符号
元素名称——铀
注 * 的是人造元素
$5f^36d^17s^2$——外围电子层排布，括号指可能的电子层排布
238.0——原子量

金属　非金属　惰性气体　过渡元素

周期\族	I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII	VIII	VIII	I B	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A	0	电子层	0族电子数
1	1 H 氢 $1s^1$ 1.008																	2 He 氦 $1s^2$ 4.003	K	2
2	3 Li 锂 $2s^1$ 6.941	4 Be 铍 $2s^2$ 9.012											5 B 硼 $2s^22p^1$ 10.81	6 C 碳 $2s^22p^2$ 12.01	7 N 氮 $2s^22p^3$ 14.01	8 O 氧 $2s^22p^4$ 16.00	9 F 氟 $2s^22p^5$ 19.00	10 Ne 氖 $2s^22p^6$ 20.18	L K	8 2
3	11 Na 钠 $3s^1$ 22.99	12 Mg 镁 $3s^2$ 24.31											13 Al 铝 $3s^23p^1$ 26.98	14 Si 硅 $3s^23p^2$ 28.09	15 P 磷 $3s^23p^3$ 30.97	16 S 硫 $3s^23p^4$ 32.06	17 Cl 氯 $3s^23p^5$ 35.45	18 Ar 氩 $3s^23p^6$ 39.95	M L K	8 8 2
4	19 K 钾 $4s^1$ 39.10	20 Ca 钙 $4s^2$ 40.08	21 Sc 钪 $3d^14s^2$ 44.96	22 Ti 钛 $3d^24s^2$ 47.90	23 V 钒 $3d^34s^2$ 50.94	24 Cr 铬 $3d^54s^1$ 52.00	25 Mn 锰 $3d^54s^2$ 54.94	26 Fe 铁 $3d^64s^2$ 55.85	27 Co 钴 $3d^74s^2$ 58.93	28 Ni 镍 $3d^84s^2$ 58.70	29 Cu 铜 $3d^{10}4s^1$ 63.55	30 Zn 锌 $3d^{10}4s^2$ 65.38	31 Ga 镓 $4s^24p^1$ 69.72	32 Ge 锗 $4s^24p^2$ 72.59	33 As 砷 $4s^24p^3$ 74.92	34 Se 硒 $4s^24p^4$ 78.96	35 Br 溴 $4s^24p^5$ 79.90	36 Kr 氪 $4s^24p^6$ 83.80	N M L K	8 18 8 2
5	37 Rb 铷 $5s^1$ 85.47	38 Sr 锶 $5s^2$ 87.62	39 Y 钇 $4d^15s^2$ 88.91	40 Zr 锆 $4d^25s^2$ 91.22	41 Nb 铌 $4d^45s^1$ 92.91	42 Mo 钼 $4d^55s^1$ 95.94	43 Tc 锝 $4d^55s^2$ [97]	44 Ru 钌 $4d^75s^1$ 101.1	45 Rh 铑 $4d^85s^1$ 102.9	46 Pd 钯 $4d^{10}$ 106.4	47 Ag 银 $4d^{10}5s^1$ 107.9	48 Cd 镉 $4d^{10}5s^2$ 112.4	49 In 铟 $5s^25p^1$ 114.8	50 Sn 锡 $5s^25p^2$ 118.7	51 Sb 锑 $5s^25p^3$ 121.8	52 Te 碲 $5s^25p^4$ 127.6	53 I 碘 $5s^25p^5$ 126.9	54 Xe 氙 $5s^25p^6$ 131.3	O N M L K	8 18 18 8 2
6	55 Cs 铯 $6s^1$ 132.9	56 Ba 钡 $6s^2$ 137.3	57—71 La—Lu 镧系	72 Hf 铪 $5d^26s^2$ 178.5	73 Ta 钽 $5d^36s^2$ 180.9	74 W 钨 $5d^46s^2$ 183.9	75 Re 铼 $5d^56s^2$ 186.2	76 Os 锇 $5d^66s^2$ 190.2	77 Ir 铱 $5d^76s^2$ 192.2	78 Pt 铂 $5d^96s^1$ 195.1	79 Au 金 $5d^{10}6s^1$ 197.0	80 Hg 汞 $5d^{10}6s^2$ 200.6	81 Tl 铊 $6s^26p^1$ 204.4	82 Pb 铅 $6s^26p^2$ 207.2	83 Bi 铋 $6s^26p^3$ 209.0	84 Po 钋 $6s^26p^4$ [209]	85 At 砹 $6s^26p^5$ [210]	86 Rn 氡 $6s^26p^6$ [222]	P O N M L K	8 18 32 18 8 2
7	87 Fr 钫 $7s^1$ [223]	88 Ra 镭 $7s^2$ 226.0	89—103 Ac—Lr 锕系	104 * $(6d^27s^2)$ [261]	105 * $(6d^37s^2)$ [262]	106 * $(6d^47s^2)$ [263]														

镧系	57 La 镧 $5d^16s^2$ 138.9	58 Ce 铈 $4f^15d^16s^2$ 140.1	59 Pr 镨 $4f^36s^2$ 140.9	60 Nd 钕 $4f^46s^2$ 144.2	61 Pm 钷 $4f^56s^2$ [147]	62 Sm 钐 $4f^66s^2$ 150.4	63 Eu 铕 $4f^76s^2$ 152.0	64 Gd 钆 $4f^75d^16s^2$ 157.3	65 Tb 铽 $4f^96s^2$ 158.9	66 Dy 镝 $4f^{10}6s^2$ 162.5	67 Ho 钬 $4f^{11}6s^2$ 164.9	68 Er 铒 $4f^{12}6s^2$ 167.3	69 Tm 铥 $4f^{13}6s^2$ 168.9	70 Yb 镱 $4f^{14}6s^2$ 173.0	71 Lu 镥 $4f^{14}5d^16s^2$ 175.0
锕系	89 Ac 锕 $6d^17s^2$ 227.0	90 Th 钍 $6d^27s^2$ 232.0	91 Pa 镤 $5f^26d^17s^2$ 231.0	92 U 铀 $5f^36d^17s^2$ 238.0	93 Np 镎 $5f^46d^17s^2$ 237.0	94 Pu 钚 $5f^67s^2$ [244]	95 Am 镅* $5f^77s^2$ [243]	96 Cm 锔* $5f^76d^17s^2$ [247]	97 Bk 锫* $5f^97s^2$ [247]	98 Cf 锎* $5f^{10}7s^2$ [251]	99 Es 锿* $(5f^{11}7s^2)$ [254]	100 Fm 镄* $(5f^{12}7s^2)$ [257]	101 Md 钔* $(5f^{13}7s^2)$ [258]	102 No 锘* $(5f^{14}7s^2)$ [259]	103 Lr 铹* $(5f^{14}6d^17s^2)$ [260]

注：

1. 原子量录自1977年国际原子量表，并全部取四位有效数字。

2. 原子量加括号的为放射性元素的半衰期最长的同位素的质量数。